

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

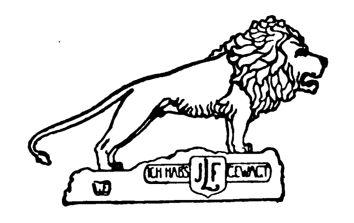
mit Unterstützung von

Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. Arthur **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Eberswalde), Dr. Hermann **Stadlinger** (Chemnitz), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten

herausgegeben von

Dr. Richard Escales.

II. Jahrgang.



München 1912
J. F. Lehmann's Verlag

INHALTS-VERZEICHNIS.

I. Originalarbeiten.

II. Namen-Register.

(Die **fett** gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

III. Sach-Register.

(Die **fett** gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)



L.

M.

N.

O.

P.

R.



IV. Patent-Berichte.

Deutsche Patentanmeldungen.

Deutsche Reichspatente.

Englische Patente.

1909

1910

1911

1912

Französische Patente.

Oesterreichische Patente

Schweizer Patente.

Amerikanische Patente.

Druck der Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Januar 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ☐ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 1

Streifzüge durch die Industrie plastischer Massen.

Von Dr. F. Steinitzer.

Plastische Massen erhalten durch mechanische Einwirkungen wie Pressen, Walzen, Gießen u. dergl. eine bestimmte Form und sollen dann einer Deformierung mehr oder weniger starken Widerstand entgegensetzen, oder, wenn sie nachgeben, wieder die ursprüngliche Form annehmen, elastisch sein; sie sollen Natur- oder Kunstprodukte ersetzen, deren Vorteile in höherem, deren Nachteile in geringerem Grade besitzen oder sogar die technisch wertvollen Eigenschaften mehrerer Stoffe in einem Körper vereinigen. Für ihre Anwendungsfähigkeit ist außer den chemischen und physikalischen Eigenschaften ihr Preis maßgebend.

Wenn man das ausgedehnte Gebiet der Industrie plastischer Massen durchwandert, wird man finden, daß ein großer Teil der darin Tätigen obigen Grundforderungen nicht oder ungenügend Rechnung trägt, und es dürfte daher eine kurze kritische Musterung der Verfahren zur Herstellung plastischer Massen (mit Ausnahme der zur Herstellung von Fäden dienenden) nicht ohne Interesse sein. Als Hauptgrundlage hierfür soll die umfassende Arbeit von Regierungsrat Dr. Kausch, die unter dem Titel „Verfahren zur Herstellung plastischer Massen" in diesem Blatte[1]) erschienen ist, dienen, da sie einen vorzüglichen Ueberblick über das auf diesem Gebiete Geleistete gestattet.

Die vielseitige Verwendbarkeit und der große Bedarf der Technik und Industrie an plastischen Massen veranlaßten eine rastlose Tätigkeit der Erfinder, die sich naturgemäß am eifrigsten mit den am leichtesten formbaren und aus dem zugänglichsten Material bestehenden Produkten befaßten. So findet man, daß sich mit plastischen Massen aus Nitrozellulosen und aus Kondensationsprodukten von Phenolen u. dergl. mit Formaldehyd fast nur Fachleute beschäftigen, da hierzu gewisse chemische Kenntnisse und eine größere Apparatur nötig sind, während Leim, Kasein, Harze, Wasserglas u. dergl., die in allen Drogerien zu haben sind, sich der größten Beliebheit seitens der Erfinder erfreuen und oft in gänzlicher Verkennung ihrer Eigenschaften und des mit ihrer Hilfe Erreichbaren verwendet werden. Patente, die z. B. aus Naphthalin und Pfeifenton desinfizierende Fußböden machen wollen,[1]) oder aus Chloriden, Glyzerin und Stärke[2]) einen Kautschukersatz, haben außer ihrer Fähigkeit, die Lachmuskeln zu erregen, nicht den mindesten Wert.

Es ist ein gewaltiger Irrtum zu glauben, daß jedes irgendwie formbare Gemisch auch einer praktischen Verwendung fähig sei, denn gerade wegen des Bestehens vieler für ihre Zwecke wohl geeigneter plastischer Massen trifft die Praxis eine strenge Auslese und nur ganz einwandfreie und preiswerte Produkte können noch erfolgreich in Wettbewerb treten. — Wenn auch die brauchbaren plastischen Massen je nach ihrer Verwendung die verschiedenartigste Zusammensetzung zeigen, müssen sie doch gewisse chemische und physikalische Eigenschaften in gleicher Weise besitzen und auch bei ihrer Herstellung machen sich trotz aller Verschiedenheit der verwendeten und zu erzeugenden Stoffe gemeinsame Gesichtspunkte geltend, ohne deren Berücksichtigung eine rationelle Fabrikation unmöglich ist. Hierher gehört zunächst die Formgebung. Films, Platten, Bänder können gewalzt werden, andere Formen werden durch Pressen oder Gießen erzielt. Viele plastische Massen erfordern einen sehr hohen Druck bei der Pressung oder müssen lange in der Gußform bleiben; beides ist höchst unrationell. Der hohe Druck fordert eine teure Preßapparatur, besonders wenn er noch in der Wärme erfolgen muß, das lange Verweilen in der Form verlangt eine große Anzahl von Formen und Pressen, da ja sonst die Fabrikation zu langsam vor sich gehen würde. Sie kann nur dann rentabel sein, wenn der Preis des fertigen Produktes die großen Ausgaben für die vielen Pressen und Formen ermöglicht, ein Fall, der bei dem heutigen Entwicklungsstadium der Industrie plastischer Massen kaum mehr eintreten wird. Das britische Patent 14397 (131 l. m), das einen 12—15stündigen Preßdruck verlangt, dürfte nicht mehr konkurrenzfähig

[1]) Nr. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12—18 (1911).

[1]) Brit. P. 16132, 352 l. m. Die Zahl gibt die Seite an, auf welcher das Patent in der Arbeit von Kausch zu finden (352 l. m. ist zu lesen: Zeile 352, links, Mitte).

[2]) Brit. P. 23755, 313 r. u.

sein. — Bei der Formgebung durch Gießen ist auf die Veränderungen, die der gegossene Gegenstand durch das Trocknen erleidet, Rücksicht zu nehmen. Wenn die fertige Ware in ihren Abmessungen genau der Form entsprechen soll, dann können stark wasserhaltige Massen (Leim-Kasein-Massen z. B.) nicht verwendet werden, da sie während des Trocknens schwinden. Auch wenn nur eine scharfe und proportionierte aber nicht gleich große Gestaltung verlangt wird, sind für einigermaßen größere Stücke derartige Massen nicht anwendbar, weil das Schwinden bei verschiedener Schichtenstärke nicht gleichmäßig eintritt. Eine Verwendung von Formen, die in ihren Größenverhältnissen auf die Schwindung der Gußmasse Rücksicht nehmen, ist in vielen Fällen untunlich, weil sich die Größe der Schwindung nicht feststellen läßt. Viele plastische Massen verändern nämlich ihr Volumen gemäß dem Feuchtigkeitsgehalt der sie umgebenden Luft — es wird darüber später noch ausführlicher gesprochen werden —, haben also keine zum voraus bestimmbaren Dimensionen.

Physikalische und chemische Eigenschaften plastischer Massen.

Man verlangt von den meisten plastischen Massen neben genügender Festigkeit und Härte auch eine gewisse Geschmeidigkeit und Elastizität. Einige Stoffe wie Zelluloid und verschiedene Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd besitzen diese Eigenschaften; Massen aber, die aus spröden Körpern bestehen, sucht man durch gewisse Zusätze geschmeidig und elastisch zu machen. — Viele Stoffe, wie Leim, Gelatine, Kasein, Albumine u. s. f. sind in wasserhaltigem Zustande geschmeidig, manche auch elastisch, werden aber nach dem Trocknen spröde und hart. Um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten, mischt man ihnen daher hygroskopische Substanzen bei, die ein vollständiges Austrocknen verhindern, Chlorkalzium, Chlormagnesium u. dgl., oder ersetzt das Wasser durch andere Flüssigkeiten, wie Glyzerin, Melasse, Rizinolsulfosäure oder rizinolsulfosaure Alkalien. Alle diese Stoffe sind sehr leicht löslich oder in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar und ziehen zum Teil in trockenem Zustande aus feuchter Luft das Wasser an, wie vor allem Chlorkalzium und andere Chloride, ferner wasserfreies Glyzerin. Die überaus leichte Löslichkeit der viel verwendeten Chloride der alkalischen Erden, des Aluminiums und des Zinkes ergibt sich aus folgenden Zahlen:[1]

100 Teile kaltes Wasser lösen 400 Teile Aluminiumchlorid (krystallisiert),
„ „ „ „ 63 „ Kalziumchlorid (geschmolzen),
„ „ „ „ 130 „ Magnesiumchlorid (krystallisiert),
„ „ „ „ 200 „ Zinkchlorid (wasserfrei).

Mit Hilfe dieser Stoffe kann daher, sofern sie nicht in chemische Reaktion eintreten, niemals eine dem Wasser widerstehende plastische Masse hergestellt werden (auch wenn die anderen Bestandteile derselben wasserfeste Körper sind), denn sie werden unbedingt schneller oder langsamer ausgelaugt. — Es seien zum Beweise dessen einige Versuche mit dem am meisten zum Geschmeidigmachen verwendeten Stoffe, dem Glyzerin, angeführt. Trockene Blätter von 0,3 mm Dicke aus Gelatine und Kasein mit 20% Glyzerin wurden durch Bichromat und Belichtung bezw. Formaldehyd unlöslich gemacht und eine Stunde in Wasser von 12° gelegt. Dann wurden die Mengen des ausgelaugten Glyzerins bestimmt. Es hatten an Wasser abgegeben:

20% Glyzerin haltige Gelatine, mit Bichromat unlöslich gemacht = 53% Glyzerin,
20% Glyzerin haltige Gelatine, mit Formaldehyd unlöslich gemacht = 99% Glyzerin,
20% Glyzerin haltiges Kasein, mit Formaldehyd unlöslich gemacht = 84% Glyzerin.

Wenn man die zahlreichen von Kausch aufgeführten Patente durchsieht, muß man staunen, daß diese Tatsachen noch so oft verkannt werden. So erfüllt eine große Anzahl der einen Kautschuk- oder Zelluloidersatz versprechenden Patente nicht die Forderung einer Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, ja nur feuchte Luft. Der Kautschukersatz z. B., den das britische P. 23755 (313 r. u.) betrifft, wird an feuchter Luft klebrig und weint salzige Tränen, ebenso derjenige des französ. P. 261966 (313 r. u.). Die künstlichen Fournieren des D. R. P. 91895 (272 l. u.) können das Abwaschen nicht vertragen, so wenig wie diejenigen des D. R. P. 80146 (227 l. m.). — Auch dem Zelluloid werden Magnesium-Kalziumchlorid und Glyzerin zugesetzt, wie z. B. in den französ. Patenten 339081 (34 r. o.) und 344501 (34 r. m.), hier allerdings um die leichte Entzündlichkeit herabzusetzen oder aufzuheben, wobei aber eine der wertvollsten Eigenschaften dieses Stoffes, die vollständige Wasserfestigkeit, verloren geht.

Wir kennen zur Zeit keine Substanz, welche gehärtete Eiweißstoffe u. dgl. geschmeidig macht, durch Wasser aber nicht auswaschbar ist. Alle Produkte aus genannten Stoffen, die geschmeidig und elastisch sind, nehmen Wasser auf und geben auch Stoffe daran ab.

Claessen hat sich durch die D. R. P. 181754 und 198711 die Darstellung von Polyglyzerinen aus Glyzerin und deren Verwendung zum Geschmeidigmachen plastischer Massen schützen lassen. Er hat Gewebe mit einer Masse aus 30 Teilen Kölner Leim, 45 Wasser, 35 Stärkesyrup, 5 Polyglyzerin appretiert und 3 Stunden in kaltes Wasser gelegt. Während der gleiche Appret mit gewöhnlichem Glyzerin nach einstündigem Lagern in kaltem Wasser völlig gelöst war, enthielt das mit Polyglyzerinpräparat appretierte Gewebe noch reichliche Mengen Appret. Schreibpapier, das mit einer Lösung von 1 Teil Gelatine, 0'25 Polyglyzerin und 4 Wasser auf beiden Seiten bestrichen und an der Luft getrocknet worden war, hielt das Polyglyzerinpräparat nach 48stündigem Liegen in kaltem Wasser noch fest.[1] Zahlenbelege fehlen. Anderweitige Angaben über die Brauchbarkeit der Polyglyzerine zum Geschmeidigmachen plastischer Massen sind mir nicht bekannt, doch sollte dies Produkt, wenn es so vorzügliche Eigenschaften aufweist, trotz seines infolge der Herstellung und des Rohmateriales gewiß hohen Preises ausgiebige Verwendung in der Industrie plastischer Massen an Stelle von Glyzerin finden.

Betreffs der Wasserfestigkeit plastischer Massen kann man unterscheiden:

1. Vollkommen wasserfeste;
2. Massen, die Wasser aufnehmen, aber darin unlöslich sind;
3. Massen, die in Wasser lösliche Bestandteile enthalten.

Vollkommen wasserfeste plastisch Massen können, sofern ihre Bestandteile nur mechanisch gemischt und nicht chemisch verbunden sind, nur aus wasserunlöslichen und nicht quellbaren Stoffen bestehen.

Die zweite Gruppe umfaßt gerade das Gebiet der Industrie plastischer Massen, in dem am meisten gearbeitet wird, nämlich dasjenige der gehärteten Eiweißstoffe, Leim, Gelatine, Kasein, Kleber, Albumine. In Anbetracht der ausgedehnten Verwendung dieser Stoffe möge näher darauf eingegangen werden. Leim, Gelatine, Eier- und Blutalbumin sind in Wasser löslich, Kleber und Kasein in verdünnten Alkalien, letzteres

[1] Chemiker-Kalender v. 1905.

[1] Chem. Rep. der Chem. Ztg. 08. 307.



auch in sehr verdünnten Säuren. Alle diese Stoffe sind in trockenem Zustande spröd, unelastisch, leicht zerbrechlich und (vor der eventuellen Lösung) in Wasser quellbar. Durch Härtungsmethoden läßt sich die Quellbarkeit verringern (nicht aufheben!), die Löslichkeit verschwindet, und Leim und Gelatine werden in wasserhaltigem Zustande unschmelzbar. Die beiden letzteren lassen sich härten durch Behandlung mit Alaun bezw. schwefelsaurer Tonerde, Gerbstoffen, Bichromaten und nachfolgende Belichtung, Aldehyden, besonders Formaldehyd. Kleber, Albumine und Kasein werden vorzugsweise durch dampfförmigen Formaldehyd unlöslich gemacht, letzteres auch durch Ueberführung in Metallkaseinate. Alle diese gehärteten Produkte stellen in trockenem Zustande spröde, unelastische und leicht zerbrechliche Körper dar. Sie lösen sich zwar nicht mehr in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, nehmen aber Wasser in beträchtlichen Mengen, teilweise schon aus feuchter Luft auf, und zeigen im wasserhaltigen Zustande zum Teil Elastizität und Biegsamkeit. Beide Eigenschaften werden meist schon durch Lagern an der Luft mit normalem Feuchtigkeitsgehalt erworben bezw. tritt überhaupt nur eine dem entsprechende Austrocknung ein.

Die beträchtliche Aufnahmefähigkeit der gehärteten Eiweißstoffe für Wasser geht aus folgenden Versuchen hervor: Zirka 0,3 mm dicke Blätter der fraglichen Stoffe wurden mit verschiedenen Härtungsmitteln behandelt, in einem sehr trockenen Raum bei zirka 15° getrocknet und in Wasser von 15° gebracht. Es hatten aufgenommen:

	nach		ihres Gewichtes an Wasser	Verhalten:
Gelatine, gehärtet mit einer 3,5 % Cr_2O_3 entsprechenden Menge Bichromat	5	Minuten	48,04 %	Weich, biegsam
	15	„	60,77 „	„ „ keine Festigkeit
	1	Stunde	66,00 „	Bricht bei scharfem Biegen.
Gelatine, gehärtet mit Formaldehyd	5	Minuten	89,22 „	Weich und biegsam wie nasses Papier
	15	„	112,41 „	Bricht bei scharfer Biegung und läßt sich mit den Fingern zerreiben.
	1	Stunde	114,28 „	
Gelatine, gehärtet mit 6% Tanninlösung, Härtungsdauer 72 Stunden	5	Minuten	8,91 „	Fest, spröde
	15	„	28,38 „	Weicher; läßt sich scharf biegen
	1	Stunde	68,90 „	Weich; noch schwach elastisch
Gelatine, gehärtet mit Aluminiumsulfat, Härtungsdauer 72 Stunden	5	Minuten	60,65 „	Ziemlich fest
	15	„	165,01 „	Elastisch; biegsam ohne zu brechen
	1	Stunde	212,83 „	„ „ „ „ „
Blutalbumin, gehärtet mit Formaldehyd	5	Minuten	6,95 „	Spröde, bricht bei leichtem Biegen
	15	„	17,65 „	Etwas biegsamer, läßt sich zwischen den Fingern zerreiben.
	1	Stunde	17,65 „	
Kasein, in Ammoniak gelöst und mit Formaldehyd gehärtet	5	Minuten	11,03 „	Fest; biegsam
	15	„	29,41 „	Fest; biegsam und elastisch
	1	Stunde	50,00 „	Fest; läßt sich scharf biegen ohne zu brechen, aber leicht zerreißen.

Man ersieht hieraus, daß obige Stoffe auch in gehärtetem Zustande nicht nur viel Wasser aufzunehmen vermögen, sondern auch meist nur eine geringe Festigkeit in wasserhaltigem Zustande zeigen. — Es bedarf wohl keiner Erwähnung, daß sie weder als Kautschuk- noch Zelluloidersatz ernstlich in Frage kommen können und ihre Anwendungsfähigkeit auch in anderen Fällen sehr beschränkt sein wird. Die meisten diesbezüglichen Patente, z. B. die französ. P. 22334 (227 r. o.) und 4904 (228 l. m.), das D. R. P. 200952 (228 l. o.), das amerikanische P. 960116 (228 l. o.), sowie die beiden D. R. P. 74009 und 95833 (227 r. u.). die Chromleimmassen als Dachbedeckung verwenden wollen, sind praktisch wertlos.

Mit Formaldehyd gehärtetes Kasein kann allerdings durch Pressen und geeignetes Trocknen seine Quellungsfähigkeit etwas vermindern, worauf auch mehrere Patente z. B. D. R. P. 225259 (131 r. m.) und D. R. P. 147994 (109 r. m.) Rücksicht nehmen. Gerbstoff-Gelatine-Membranen werden schon längst zum dialysieren benützt, ein Beweis dafür, daß ihre Fähigkeit, Flüssigkeiten durchzulassen, beträchtlich ist. Chromleim-Membranen weisen die gleiche Eigenschaft auf, wie folgender Versuch beweist: Eine 0,35 mm dicke Chromleimplatte wurde an ein Dialysiergefäß von 13,5 qcm Oeffnung gekittet und dieses mit einer Lösung von 2,5 g Kochsalz in 25 ccm beschickt. Nach 24 Stunden waren 0,23 g, also fast 10%, durchdiffundiert.

Gehärtete Eiweißstoffe nehmen aber auch aus feuchter Luft schon Wasser auf. Wenn in der Luft eines trockenen Zimmers gut getrocknete und infolgedessen sehr spröde Blätter von 0,3 mm Dicke aus den zu oben angegebenen Versuchen benützten Massen nur 1 bis 2 Stunden in dem Laboratorium, dessen Luft mit Wasserdampf gesättigt war, aufgehängt wurden, so waren sie viel weicher geworden und ließen sich biegen ohne zu brechen.

Es ist klar, daß diese Fähigkeit der Wasseraufnahme durch die Gegenwart der zum Geschmeidigmachen dienenden Stoffe, die meistens selbst sehr hygroskopisch sind, noch vermehrt wird. Wenn das D. R. P. 102846 (228 r. o.) wasserfreien Leim, wasserfreies Glyzerin und festes gepulvertes Bichromat verwendet, so wird die resultierende Masse beim Gießen allerdings keine Schwindung zeigen, an der Luft aber begierig Wasser aufnehmen und ihr Volumen entsprechend vergrößern, denn Leim und Glyzerin in wasserfreiem Zustand sind äußerst hygroskopisch, auch wenn ersterer gehärtet, ist. Den gleichen Wert besitzen das brit. P. 4154 und das amerik. P. 952724 (228 l. u.)

Zahlreich sind die Versuche, durch Beimischung von unlöslichen Stoffen zu wasseraufnehmenden wasserfeste plastische Massen zu erzielen. Oele, Fette, Harze, Wachs, Teer usw. werden hierzu verwendet, z. B. von dem britischen P. 24002 (250 r. o.), D. R. P. 132609 (277 r. u.), aber auch auf diese Weise kann die Wasseraufnahmsfähigkeit nur verlangsamt, keineswegs aufgehoben werden. Abgesehen davon ist eine homogene Mischung von geschmolzenem Leim z. B. mit Oelen oder Harzen schwierig zu erreichen und dann sind die erzielten Produkte wenig fest und werden schnell spröde. Eine Mischung von Stoffen, die mit Wasser nicht mischbar oder durch dasselbe benetzbar sind mit hygroskopischen oder stark wasserhaltigen bezw. in Wasser gelösten Substanzen bildet — sofern keine chemische Reaktion eintritt, wie z. B. zwischen Fett und Lauge — eine flüssige oder feste Emulsion, deren Bestandteile keinen innigen Zusammenhang haben. Er wird um so geringer sein, je mehr sich die Mengenverhältnisse von unbenetzbarer und hygroskopischer oder

wasserlöslicher Substanz einander nähern, er wird größer sein, je bedeutender die Menge des bindenden Stoffes ist. Derartige ungünstige Mischungen sind z. B. Massen aus Leim, Glyzerin, Oelen, Harzen oder Wachs, aus Chlorkalzium-Stärkekleister und Oel, Zelluloid und Gelatine, Wasserglas und Fett, Albumine und Schwefel. Die Arbeit von Kausch bietet reichhaltiges Material dieser Art.

Einige Erfinder wenden Agar-Agar, mit Oel, Wachs u. dgl. gemischt, an, z. B. das D. R. P. 202133 (90 l. u.), erreichen damit aber auch nichts. Agar nimmt, wie Leim, große Mengen Wasser auf und ist durch die üblichen Härtungsmittel nicht einmal unlöslich zu machen. — Ein oft verwendeter Grundstoff plastischer Massen ist das Ossein, entfetteter und entkalkter Knochen. Beispiel: brit. P. 374347 (228 r. o.), D. R. P. 179833 (251 r. m.). Es nimmt ziemliche Mengen Wasser auf, auch nach dem Härten mit Formalin und dergl. In der Hitze geht wasserhaltiges Ossein in Leim über, wird also löslich. — Viel verwendet wird Keratin z. B. im D. R. P. 109737 (251 l. m.) und im D. R. P. 184915 (251 l. m.), das an sich zu den unlöslichsten Eiweißstoffen gehört, durch die Behandlung mit Säuren oder Alkalien aber, wie sie von den fraglichen Verfahren vorgeschrieben ist, gespalten wird.[1]) Die Spaltungsprodukte sind teils löslich, teils zeigen sie die Quellbarkeit der Eiweißkörper und in trockenem Zustande deren Sprödigkeit, beides allerdings in geringerem Maße als wie z. B. Albumin aus Blut oder Eiern. Für isolierende Materialien der Elektrotechnik sind diese Osseinprodukte nicht brauchbar.

Die plastischen Massen der dritten Gruppe, die wasserlösliche Stoffe enthalten, können nur in einzelnen seltenen Fällen brauchbar sein. Zu ihren Hauptbestandteilen zählen die oben genannten zum geschmeidig und elastisch machen benützten Stoffe, wie Chlorkalzium, Glyzerin, Zucker, Melasse, Seifen, und viele von ihnen sind sogar mit ungehärtetem Leim oder Kasein u. dgl. beitet, wie z. B. das D. R. P. 202849 (227 l. m.) ein Kautschukersatz!, das D. R. P. 215682 (291 r. u.) das „gummiähnlich" sein soll, das brit. P. 6687 (227 l. o.) — Hierher gehören auch verschiedene plastische Massen, die ein unentzündliches Zelluloid ergeben sollen und zu diesem Zwecke außer Zelluloid Milchsäure, französisches P. 408406 (89 l. o.), Glycerin, französ. P. 339081 (64 r. o.), Chlorkalzium, französ. P. 322457 (64 r. o.) Zinkchlorid, französ. P. 351555 (65 l. o.). und andere wasserlösliche Stoffe enthalten sollen. Films aus diesen Massen sind z. B. für photographische und mithin auch kinematographische Zwecke unbrauchbar. — Eine plastische Masse, die aus unlöslichen und löslichen Stoffen gemischt ist, wird immer letztere an Wasser abgeben.

Auf die in den meisten Fällen zu fordernde Wasserfestigkeit wird, wie aus Vorstehendem ersichtlich, noch zu wenig Rücksicht genommen. Ein Kautschuk-, Guttapercha-, Horn-, Elfenbein-, Holz-, Zelluloidersatz muß gegen Wasser und vor allem feuchte Luft widerstandsfähig sein, sonst ist er wertlos oder kann die fraglichen Originalstoffe höchstens in einzelnen Fällen vertreten, verdient aber durchaus nicht den Titel eines „Ersatzes". Einige Erfinder sehen die Unbrauchbarkeit ihrer wasserempfindlichen Produkte ein und überziehen sie mit einem Lack oder dergleichen, um sie wasserfest zu machen, wie z. B. in dem amerikan. P. 777647 (290 l. o.) geschieht. Aber einmal halten Lacke und Firnisse auf vielen in Frage kommenden Stoffen, z. B. Chrom- oder Formalinleim, schlecht, und dann tritt bei Abnützung oder Verletzung der unbeständige Kern zu Tage, so daß das Notauskunftsmittel des wasserdichten Ueberzuges mit den durch und durch wasserfesten plastischen Massen nicht in Wettbewerb treten kann.

[1]) Vergleiche: Cohnheim, Chemie d. Eiweißkörper I. Auflage, S. 287.

Je teurer ein Produkt ist, um so größer sind die allgemeinen Bemühungen, einen billigen Ersatz dafür zu schaffen. So befassen sich die Erfinder plastischer Massen mit besonderer Vorliebe mit der Herstellung von Kautschuk- und Guttaperchaersatzmitteln, und zwar kann man hier ganz allgemein von Versuchen mit untauglichen Mitteln reden. Verschiedene Kunstgummirezepte, die nicht einmal wasserfestes Material ergeben, wurden schon erwähnt. Andere Vorschriften geben Mischungen von Kautschuk, auch Guttapercha, mit allen möglichen Stoffen, z. B. das amerik. P. 980807 (250 r. o.), das brit. P, 347943 (373 r. u.), das französ. P. 353210 (270 r. u.), die, wenn sie ersteren nicht in sehr beträchtlicher Menge enthalten, unbrauchbar sind, dann aber lediglich einen gefüllten Kautschuk vorstellen. Die Auswahl der Füllmittel ist oft eine denkbarst unrichtige, wie denn z. B. das amerik. P. 977423 (290 l. m.) unter anderen Stoffen Dextrin und Glyzerin verwendet. Von allen Ersatzmassen für Kautschuk konnte bisher keine einzige erfolgreich mit dem Originalprodukt in Wettbewerb treten und ein weiteres Arbeiten auf diesem Gebiete ist um so aussichtsloser, als die technische Gewinnung des synthetischen Kautschuks in greifbare Nähe gerückt ist.[1])

Mehrere plastische Massen werden irrtümlich als vulkanisierbar bezeichnet, z. B. die des französ. P. 416644 (252 r. o.) und des brit. P. 14227 (272 r. o.), wobei es sich meist um Kautschukersatz handelt. Unter Vulkanisation versteht man durchaus nicht das Erhitzen einer beliebigen Substanz mit Schwefel oder deren Behandlung mit Chlorschwefel, sondern lediglich die Anlagerung von Schwefel an Kautschuk oder an Guttapercha und gewisse Oele, bei welchen die Addition in fast analoger Weise wie bei ersterem vor sich geht.[2]) Durch falschen Gebrauch des Wortes vulkanisieren wird der Anschein erwekt, als ob durch die Schwefelung ebenso wertvolle Produkte entstünden wie bei der Vulkanisation des Kautschuks. Das ist aber keineswegs der Fall, wenn z. B. Bitumen und Schwefel bei Gegenwart von Metalloxyden erhitzt werden, wie das brit. P. 21742 (291 l. m.) angibt.

Ein großer Mangel an oft elementaren chemischen Kenntnissen macht sich überhaupt bei vielen Erfindern geltend. Wenn z. B. der Patentnehmer des amerik. P. 533746 (132 r. o.) glaubt, durch Verwendung von konzentrierter Bichromatlösung Gelatine besonders stark härten zu können, so befindet er sich in einem gewaltigen Irrtum. Leim und Gelatine nehmen in 100 Teilen 3,3—3,5 Teile Chromoxyd auf,[3]) 100 g Leim bedürfen also nur za. 7 g Kaliumbichromat; eine konzentrierte Lösung desselben enthält 12%. Bei der hohen Giftigkeit des Bichromates ist stets darauf zu achten, daß kein Ueberschuß davon in der fertigen Masse bleibt.

Es sei hier noch erwähnt, daß dickere Chromleimschichten nur sehr langsam vom Lichte durchdrungen, also gehärtet werden. Das D. R. P. 262131 (228 r. o.) sucht durch ein kaum rentables Verfahren kompakte und gleichmäßig elastische (!) Körper aus Chromleim herzustellen.

Der Erfinder des D. R. P. 55246 (351 l. o.), welcher aus gelöschtem Kalk, Phosphorsäure, Kreide, Magnesium oder Baryumoxyd, Bleiazetat, Bleikarbonat, Zinkoxyd und -sulfat, Albumin und Gelatine einen Elfenbeinersatz, und derjenige, der in der Textilbranche verwendbare

[1]) Vergl.: Kunststoffe S. 65, Loewen, Synthetischer Kautschuk.

[2]) Vergl.; Kunststoffe S. 263, Hübener, Oelkautschuk, seine Herstellung und Verwendung.

[3]) Vergl.: Bull. Soc. Chim. 29 S. 1077, Lumière & Seyewetz, Die Härtung v. Gelatine durch Chromoxyd.



III. Sach-Register.

(Die **fett** gedruckten Ziffern bedeuten Originalartikel, die mit Sternchen (*) bezeichneten bedeuten Patente.)

wasserlöslicher Substanz einander nähern, er wird größer sein, je bedeutender die Menge des bindenden Stoffes ist. Derartige ungünstige Mischungen sind z. B. Massen aus Leim, Glyzerin, Oelen, Harzen oder Wachs, aus Chlorkalzium-Stärkekleister und Oel, Zelluloid und Gelatine, Wasserglas und Fett, Albumine und Schwefel. Die Arbeit von Kausch bietet reichhaltiges Material dieser Art.

Einige Erfinder wenden Agar-Agar, mit Oel, Wachs u. dgl. gemischt, an, z. B. das D. R. P. 202133 (90 l. u.), erreichen damit aber auch nichts. Agar nimmt, wie Leim, große Mengen Wasser auf und ist durch die üblichen Härtungsmittel nicht einmal unlöslich zu machen. — Ein oft verwendeter Grundstoff plastischer Massen ist das Ossein, entfetteter und entkalkter Knochen. Beispiel: brit. P. 374347 (228 r. o.), D. R. P. 179833 (251 r. m.). Es nimmt ziemliche Mengen Wasser auf, auch nach dem Härten mit Formalin und dergl. In der Hitze geht wasserhaltiges Ossein in Leim über, wird also löslich. — Viel verwendet wird Keratin z. B. im D. R. P. 109737 (251 l. m.) und im D. R. P. 184915 (251 l. m.), das an sich zu den unlöslichsten Eiweißstoffen gehört, durch die Behandlung mit Säuren oder Alkalien aber, wie sie von den fraglichen Verfahren vorgeschrieben ist, gespalten wird.[1]) Die Spaltungsprodukte sind teils löslich, teils zeigen sie die Quellbarkeit der Eiweißkörper und in trockenem Zustande deren Sprödigkeit, beides allerdings in geringerem Maße als wie z. B. Albumin aus Blut oder Eiern. Für isolierende Materialien der Elektrotechnik sind diese Osseinprodukte nicht brauchbar.

Die plastischen Massen der dritten Gruppe, die wasserlösliche Stoffe enthalten, können nur in einzelnen seltenen Fällen brauchbar sein. Zu ihren Hauptbestandteilen zählen die oben genannten zum geschmeidig und elastisch machen benützten Stoffe, wie Chlorkalzium, Glyzerin, Zucker, Melasse, Seifen, und viele von ihnen sind sogar mit ungehärtetem Leim oder Kasein u. dgl. beitet, wie z. B. das D. R. P. 202849 (227 l. m.) ein Kautschukersatz!, das D. R. P. 215682 (291 r. u.) das „gummiähnlich" sein soll, das brit. P. 6687 (227 l. o.) — Hierher gehören auch verschiedene plastische Massen, die ein unentzündliches Zelluloid ergeben sollen und zu diesem Zwecke außer Zelluloid Milchsäure, französisches P. 408406 (89 l. o.), Glycerin, französ. P. 339081 (64 r. o.), Chlorkalzium, französ. P. 322457 (64 r. o.) Zinkchlorid, französ. P. 351555 (65 l. o.). und andere wasserlösliche Stoffe enthalten sollen. Films aus diesen Massen sind z. B. für photographische und mithin auch kinematographische Zwecke unbrauchbar. — Eine plastische Masse, die aus unlöslichen und löslichen Stoffen gemischt ist, wird immer letztere an Wasser abgeben.

Auf die in den meisten Fällen zu fordernde Wasserfestigkeit wird, wie aus Vorstehendem ersichtlich, noch zu wenig Rücksicht genommen. Ein Kautschuk-, Guttapercha-, Horn-, Elfenbein-, Holz-, Zelluloidersatz muß gegen Wasser und vor allem feuchte Luft widerstandsfähig sein, sonst ist er wertlos oder kann die fraglichen Originalstoffe höchstens in einzelnen Fällen vertreten, verdient aber durchaus nicht den Titel eines „Ersatzes". Einige Erfinder sehen die Unbrauchbarkeit ihrer wasserempfindlichen Produkte ein und überziehen sie mit einem Lack oder dergleichen, um sie wasserfest zu machen, wie z. B. in dem amerikan. P. 777647 (290 l. o.) geschieht. Aber einmal halten Lacke und Firnisse auf vielen in Frage kommenden Stoffen, z. B. Chrom- oder Formalinleim, schlecht, und dann tritt bei Abnützung oder Verletzung der unbeständige Kern zu Tage, so daß das Notauskunftsmittel des wasserdichten Ueberzuges mit den durch und durch wasserfesten plastischen Massen nicht in Wettbewerb treten kann.

Je teurer ein Produkt ist, um so größer sind die allgemeinen Bemühungen, einen billigen Ersatz dafür zu schaffen. So befassen sich die Erfinder plastischer Massen mit besonderer Vorliebe mit der Herstellung von Kautschuk- und Guttaperchaersatzmitteln, und zwar kann man hier ganz allgemein von Versuchen mit untauglichen Mitteln reden. Verschiedene Kunstgummirezepte, die nicht einmal wasserfestes Material ergeben, wurden schon erwähnt. Andere Vorschriften geben Mischungen von Kautschuk, auch Guttapercha, mit allen möglichen Stoffen, z. B. das amerik. P. 980807 (250 r. o.), das brit. P, 347943 (373 r. u.), das französ. P. 353210 (270 r. u.), die, wenn sie ersteren nicht in sehr beträchtlicher Menge enthalten, unbrauchbar sind, dann aber lediglich einen gefüllten Kautschuk vorstellen. Die Auswahl der Füllmittel ist oft eine denkbarst unrichtige, wie denn z. B. das amerik. P. 977423 (290 l. m.) unter anderen Stoffen Dextrin und Glyzerin verwendet. Von allen Ersatzmassen für Kautschuk konnte bisher keine einzige erfolgreich mit dem Originalprodukt in Wettbewerb treten und ein weiteres Arbeiten auf diesem Gebiete ist um so aussichtsloser, als die technische Gewinnung des synthetischen Kautschuks in greifbare Nähe gerückt ist.[1])

Mehrere plastische Massen werden irrtümlich als vulkanisierbar bezeichnet, z. B. die des französ. P. 416644 (252 r. o.) und des brit. P. 14227 (272 r. o.), wobei es sich meist um Kautschukersatz handelt. Unter Vulkanisation versteht man durchaus nicht das Erhitzen einer beliebigen Substanz mit Schwefel oder deren Behandlung mit Chlorschwefel, sondern lediglich die Anlagerung von Schwefel an Kautschuk oder an Guttapercha und gewisse Oele, bei welchen die Addition in fast analoger Weise wie bei ersterem vor sich geht.[2]) Durch falschen Gebrauch des Wortes vulkanisieren wird der Anschein erwekt, als ob durch die Schwefelung ebenso wertvolle Produkte entstünden wie bei der Vulkanisation des Kautschuks. Das ist aber keineswegs der Fall, wenn z. B. Bitumen und Schwefel bei Gegenwart von Metalloxyden erhitzt werden, wie das brit. P. 21742 (291 l. m.) angibt.

Ein großer Mangel an oft elementaren chemischen Kenntnissen macht sich überhaupt bei vielen Erfindern geltend. Wenn z. B. der Patentnehmer des amerik. P. 533746 (132 r. o.) glaubt, durch Verwendung von konzentrierter Bichromatlösung Gelatine besonders stark härten zu können, so befindet er sich in einem gewaltigen Irrtum. Leim und Gelatine nehmen in 100 Teilen 3,3—3,5 Teile Chromoxyd auf,[3]) 100 g Leim bedürfen also nur za. 7 g Kaliumbichromat; eine konzentrierte Lösung desselben enthält 12%. Bei der hohen Giftigkeit des Bichromates ist stets darauf zu achten, daß kein Ueberschuß davon in der fertigen Masse bleibt.

Es sei hier noch erwähnt, daß dickere Chromleimschichten nur sehr langsam vom Lichte durchdrungen, also gehärtet werden. Das D. R. P. 262131 (228 r. o.) sucht durch ein kaum rentables Verfahren kompakte und gleichmäßig elastische (!) Körper aus Chromleim herzustellen.

Der Erfinder des D. R. P. 55246 (351 l. o.), welcher aus gelöschtem Kalk, Phosphorsäure, Kreide, Magnesium oder Baryumoxyd, Bleiazetat, Bleikarbonat, Zinkoxyd und -sulfat, Albumin und Gelatine einen Elfenbeinersatz, und derjenige, der in der Textilbranche verwendbare

[1]) Vergleiche: Cohnheim, Chemie d. Eiweißkörper I. Auflage, S. 287.

[1]) Vergl.: Kunststoffe S. 65, Loewen, Synthetischer Kautschuk.

[2]) Vergl.: Kunststoffe S. 263, Hübener, Oelkautschuk, seine Herstellung und Verwendung.

[3]) Vergl.: Bull. Soc. Chim. 29 S. 1077, Lumière & Seyewetz, Die Härtung v. Gelatine durch Chromoxyd.



Gegenstände aus Wollflocken, Harz, Terra alba, Ton, Britisch Weiß, gekochten Kartoffeln, Aluminium, Schellack und Alkohol (amerik. P. 627207 (273 l. u.) herstellen will, sind ebensowenig mit chemischen Kenntnissen beschwert wie der Urheber des französischen P. 345415 (64 r. u.), der dem Zelluloid seine Entzündlichkeit durch Zusatz eines Gemisches von Alkohol. Magnesiumsalz, Bromkalium, Borsäure, Bleiazetat, Ammonsalz, Alaun, und oxalsaurem Natron nehmen will.

In vielen Patenten tritt zu Tage, daß die Erfinder keine richtigen Vorstellungen von den Eigenschaften der Stoffe haben, für welche sie Ersatz schaffen wollen, und von denen der Bestandteile, die sie hierzu verwenden. So will das D. R, P. 117542 (87 l, o.) den bei 175° schmelzenden Kampfer im Zelluloid durch das bei 80° schmelzende Naphthalin ersetzen, die französ. Patente 408406 (89 l. o.), 319926 (88 l. u.), 342464 (89 r. o.) durch Gelatine, Milchsäure, Formalingelatine, Terpentin oder Harz und Azeton ersetzen, das D. R. P. 221081 (88 l. u.) Maltodextrin statt seiner anwenden. Man dachte bei diesen Vorschlägen (mit Ausnahme des zuerst angeführten Patentes) nicht daran, daß das Zelluloid gerade darum so vorzügliche Eigenschaften aufweist, weil es eine Lösung von Nitrozellulosen in Kampfer und nicht eine Mischung ist. Ersatzstoffe für Kampfer müssen also vor allem die Fähigkeit haben, die Nitrozellulosen zu lösen, was natürlich Gelatine, Maltodextrin und viele andere der in Vorschlag gebrachten Stoffe keineswegs vermögen. Auch wird von Zelluloid, das auf Films für photographische und kinematographische Zwecke verarbeitet werden soll, eine möglichst hohe Farblosigkeit und Durchsichtigkeit verlangt, weshalb sich aus diesem Grunde schon viele der als Kampferersatz und zum Unentzündlichmachen vorgeschlagenen Substanzen als unbrauchbar erweisen.

Zahlreiche Vorschriften zur Erzeugung von Kunstholz, Zementersatz, Pflastermaterial u. dgl. beweisen auch obige Behauptung. Man denke sich ein Kunstholz aus Chlorkalzium, Soda, Leim, Wasser und Holz nach dem französ. P. 339308 (227 l. m.) oder aus Borax, Alaun, Pottasche, Zinksulfat, Chlornatrium, Natriumbikarbonat, Wasserglas, Kalk, Wasser. Stroh, Papier, Baumwolle u. dgl. bestehend, wie das amerik. P. 504988 (335 r. m.) angibt. Merkwürdig ist auch das elastische Pflaster aus gebranntem Gips, Althaea (Eibisch) und Dextrin des amerikan. Patentes 640735 (351 r. o.) und das selbstschmierende Lager, das nach dem D. R. P. 55962 (335 r. m.) aus Sägespänen, pulverisiertem reinen Eisen, Graphit, Firnis, Vaselinöl, schwarzer Seife hergestellt und mit Seifenwasser geschmiert wird. Die nach dem amerik. P. 745050 (335 l. m.) zum Hausbau geeignete Masse aus Holzbrei, Spänen, Leim, Gips, Fasermaterial, Papier, Lauge und Alaunlösung dürfte kaum zum Bau von Wolkenkratzern zu empfehlen sein.

Wasserglas wird oft in unrichtiger Weise angewandt. Gemische von Natriumsilikat, Papierbrei und Glaspulver, amerik. P. 627008 (335 l. u.), oder von Wasserglas, Holzbrei, Weizenmehl und Gummi, brit. P. 2598 (313 l. u.), z. B., werden oberflächlich rasch, innerlich sehr langsam, bei großen Stücken gar nicht erhärten, weil die äußere undurchdringliche Schicht den Zutritt der die Härtung verursachenden Kohlensäure der Luft verhindert. Es muß bei Wasserglas enthaltenden plastischen Massen durch Zusatz eines Salzes die Bildung eines unlöslichen Silikates, z. B. Kalziumsilikat, veranlaßt werden. Alle derartigen Massen haben aber den Nachteil, daß sie infolge der Umsetzung mit dem fällenden Körper ein lösliches Alkalisalz enthalten.

In mehreren Patenten findet man als Hauptbestandteil Mehl oder Stärke und Erdalkalichloride angewendet, z. B. im D. R, P. 215682 (291 r. u.), österreich. P. 42026 (312 r. m.), brit. P. 23755 (313 l. u.). Während Wasser erst bei höheren Graden Stärke in Kleister überführt, bewirken dies die Erdalkalichloride schon bei gewöhnlicher Temperatur oder nach geringem Erwärmen, und sie verhindern auch durch ihr Wasseranziehungsvermögen das Eintrocknen der Massen. Es ist erstaunlich, daß diese Mischungen immer wieder patentiert werden, trotzdem sie schon längst in der Textilindustrie als Appreturmittel verwendet werden[1]) und zu sonstigen Zwecken ihrer Empfindlichkeit gegen Wasser und geringer Festigkeit wegen unbrauchbar sind.

Eine beträchtliche Anzahl von Patenten befaßt sich mit der Herstellung von Isoliermaterialien für elektrotechnische Zwecke, z. B. das amerik. P. 939982 (291 l. m), das brit. P. 18989 (291 (r. m.). Um gut isolierende Stoffe zu erzielen, ist es unbedingt nötig, auf völlige Wasserfreiheit der einzelnen Bestandteile zu achten, und z. B. Teer oder Pech vor dem Mischen mit den (trockenen!) Füllstoffen zu entwässern. Albumine, Wasserglas und überhaupt alle Substanze, die Wasser aufnehmen oder lösliche Salze neben Wasser enthalten, eignen sich nicht zur Herstellung isolierender Massen; z. B. das D. R. P. 132780 (336 l. u.). Daß die zahlreichen Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzmassen auch in Bezug auf Isolierfähigkeit meistens versagen, ist zufolge ihrer Zusammensetzung ohne weiteres klar.

Das Problem, Gips auf einfache und billige Weise wasserfest zu machen, ist noch immer nicht einwandfrei gelöst, doch kann man bedeutend widerstandsfähigere Massen mit Hilfe von Gips herstellen, als nach dem brit. P. 1838 (336 r. o.) und dem amerikan. P. 479907 (336 r. u.) erhalten werden.

Es bleibt nun noch ein wichtiger Punkt zur Besprechung übrig, der von vielen Patentnehmern gar nicht oder ungenügend berücksichtigt wird, die

Wirtschaftlichkeit der Verfahren zur Herstellung plastischer Massen.

Industriell können nur solche Produkte erfolgreich auf den Markt gebracht werden, die neben möglichst geringen Material- und Herstellungskosten auch allen berechtigten Anforderungen zu entsprechen vermögen. Ein billiges aber schlechtes Surrogat für einen guten aber teueren Stoff ist fast immer unbrauchbar, auch wenn es vielleicht einige Eigenschaften des Originales aufweist. Darum müssen die brauchbaren Produkte, um niedere Preise zu erzielen, in möglichst wirtschaftlicher Weise und aus möglichst billigen Materialien unter vollständigster Ausnützung der zur Fabrikation verwendeten Maschinen und Apparate hergestellt werden, müssen in den ihnen zustehenden Gebieten allgemein verwendbar, wo nötig leicht verarbeitbar sein, und dürfen beim Lagern keine einschneidenden Veränderungen zeigen (wie z. B. gehärtete Leimmassen). — Ueber unwirtschaftliche Weise des Formgebens wurde oben schon gesprochen. Auch bezüglich des Trocknens der geformten Massen schlagen einige Patente, z. B. die D. R. P. 103990 (292 r. m.) und 225259 (131 r. u.) unverhältnismäßig teure Wege ein, indem sie das Wasser durch Alkohol verdrängen. Da hier denaturierter Spiritus seiner Beimengungen wegen kaum in Frage kommen kann, müßte 90%tiger Spiritus zum Preise von ca. 2 Mk. für das Kilo verwendet werden, wobei eine rentable Fabrikation kaum möglich ist.

Wenn ein Kunstprodukt seit längerer Zeit eine feste und wichtige Stellung in Industrie und Handel eingenommen hat, ist es gemeinhin nicht mehr durch ein Fabrikat zu verdrängen, das bei wesentlich höherem Preise einige Vorteile aufweist. Alle diejenigen Ge-

[1]) Muspratts Chemie IV. Auflage 1889, Bd. II, S. 323.

biete der Industrie und des Handels, welche das fragliche Produkt benützen, haben dessen Preis allen ihren fabrikatorischen Einrichtungen und Kalkulationen zu Grunde gelegt und die Vorteile eines in einigen Punkten besseren Stoffes können nicht gegen die Nachteile einer bedeutenderen Preissteigerung in Betracht kommen.

Ein praktisches Beispiel dafür bietet die Zelluloidindustrie, der ein Kampferersatz und ein unentzündliches Zelluloid sehr erwünscht wären, wenn beides zu ungefähr gleichen Preisen wie die bisherigen Fabrikate hergestellt werden könnte. Aber sehr viele der diesbezüglichen Vorschläge sind trotz ihrer Brauchbarkeit vom chemischen oder physikalischen Standpunkt aus undurchführbar, weil sie ohne Rücksicht auf den Preis gemacht wurden. So werden als Kampferersatz folgende Stoffe empfohlen, deren Preise ohne weiteres die Unmöglichkeit ihrer Verwendung ergibt:

		Preis v. 1 kg Mark
Das amerik. P. 566349 nennt:	Antipyrin . .	30—32[1]
(87 r. o.)	Tolypyrin . . .	110
	Salypyrin	12
„ „ 572135 (87 r. o.)	Sulfonal	26
	Trional	46
„ „ 340266 (87 r. o.)	Methylacetanilid ca.	100
D. R.-P. 185808 (88 r. m.)	Borneol	45

Man beachte auch die teuren Stoffe, welche Claessen's Patente (88 l. u.) vorschlagen und halte dagegen den heutigen Marktpreis von Kampfer, der Mk. 3.80 pro Kilo beträgt (100 Kilopreis).

[1]) Die Preise sind der Liste von E. Merk und den Handelsberichten der Chemiker-Zeitung entnommen.

Viele plastische Massen werden durch einige Bestandteile so verteuert, dass sie mit anderen Kunst- oder Naturprodukten nicht in Wettbewerb treten können, wie z. B. die des D. R. P. 82294 (335 r. u.), das Natriumwolframat, Kollodiumwolle und Kampfer mischt, das amerik. P. 503425 (290 u. n.), das Titanmineral oder Titanoxyd (kg. za. 18 Mk.) verwendet. Eine Pflasterung von Strassen, wie sie das französ. P. 335909 (351 r. m.) oder gar das D. R. P. 116126 (270 r. o,) vorschlagen, kann natürlich wegen der hohen Kosten nie in Frage kommen. Auch sämtliche Kautschuk- und Guttaperchaersatzmassen, die neben Leim, Kasein u. dergl. Kautschuk- und Guttapercha enthalten, sind wegen der hohen Preise letzterer und ihrer sehr beschränkten Anwendungsfähigkeit wegen nicht mit wirtschaftlichem Vorteil herstellbar und meistens wohl überhaupt nicht abzusetzen.

Sie teilen das Schicksal der Unbrauchbarkeit und Unrentabilität mit einer grossen Anzahl plastischer Massen, die ihren Erfindern und Verfertigern nie so viel eingetragen haben, dass die Patentkosten gedeckt wurden.

Alle Erfinder plastischer Massen werden daher, sofern sie nicht selbst über die nötigen chemischen und technischen Kenntnisse verfügen und über die Preise der schon bestehenden Produkte unterrichtet sind, gut tun, wenn sie vor der Patentierung und vor der Herstellung im Großen Fachleute zu Rate ziehen; denn eine Bereicherung des Marktes plastischer Massen mit unbrauchbaren Fabrikaten, die mit den bestehenden nicht in Wettbewerb zu treten vermögen, ist zwecklos, schädigt das Ansehen des ganzen Industriezweiges und nicht zum wenigsten die Erfinder selbst.

Ueber bunte Lackeffekte.

Von Dr. Fritz Zimmer, Tempelhof.

I. Erzeugung bunter Lackeffekte auf Zelluloid, Kunststoffen, Leder und Kunstleder.

Ihr rasches Aufblühen und ihre dauernden Erfolge verdankt die noch immer in starker Entwicklung befindliche Zelluloidindustrie nicht zuletzt dem Umstand, daß sich durch bunte Lacke schöne farbige, dauerhafte Effekte auf dem sonst recht nüchtern wirkenden Material erzielen lassen. Schon seit langer Zeit angewandt wird die allgemein bekannte Methode, Zelluloid mit einfarbigen, bunten Lacken zu dekorieren. Eine in neuerer Zeit viel benützte Ausführungstechnik ist folgende: Auf der matten Seite eines Zelluloidstreifens werden mit transparenten oder deckenden Lacken allerhand Tupfen, Spritzer usw. verschiedener Nüancen angebracht, die, kaum getrocknet, durch Ueberwischen mit einer beliebigen Deckfarbe (etwa Weiß oder Grau) miteinander verbunden werden. Es entsteht dann eine äußerst natürlich wirkende, bunte Marmorierung, die in Verbindung mit der glänzenden, durchscheinenden Vorderseite einen vorzüglichen, absolut naturgetreuen Effekt gibt. Durch Verwendung geeigneter Farben wird auf diese Weise auch die bekannte Büffelhornimitation erzielt. — Das so vorbehandelte Zelluloid dient in bedeutender Menge zur Fabrikation von Schutzkappen für Phantasieknöpfe, deren Lacküberzug naturgemäss nicht beschädigt werden kann, da er sich, wie eben beschrieben, auf der unteren, äußerlich nicht erreichbaren Seite befindet.

In neuester Zeit ist diese Maltechnik noch besonders ausgebaut worden, so dass die Verwendung von Zelluloid als Untergrund für bunte, flüchtige Industrielacke eine viel allgemeinere geworden ist. Zwischen verschiedenfarbigen Spiritus- oder Zapondecklacktupfen werden solche mittelst lasierenden, transparenten, bunten Lacken angebracht und die einzelnen Farbenpartien mit breitem, weichem Haarpinsel oder durch Aufblasen von Preßluft aus einer weitdüsigen Spritze „vertrieben", wodurch die glänzende Vorderseite des Zelluloids den Charakter von geschliffenem Gestein, etwa von Achat, Onyx oder Topas bekommt. (Untermalung.) Auf diese Weise werden Rahmen für Bilder, Griffe aller Art und ähnliche kunstgewerbliche Stücke geschmackvoll dekoriert. Um dem Zelluloid das Aussehen von Schildpatt zu geben, werden transparente, gelbe und dunkelrotbraune Lacke verwendet.

Die Uebermalung wird in der Praxis häufig auf sogen. „Flitterzelluloid" verwendet, einem in der Masse schwach buntgefärbten Material, das silbrige Flitterteilchen eingesprengt enthält. Diese erhalten durch einen goldgefärbten, transparenten Industrielack nicht selten das Aussehen von Goldflittern. Durch geschickte Kombination beider Ausführungsarten wird bei einiger Uebung aus dem unscheinbaren Zelluloid ein Material erhalten, das wie hochpoliertes Gestein wirkt, in dem Flitter von Schwefel- oder Kupferkies eingesprengt sind.

Durch stark verdünnten, mit verschiedenen Zusätzen versehenen Zaponlack werden auf Zelluloid prachtvolle Iriswirkungen hervorgerufen, die in der Knopfbranche und in der Flitterindustrie besonders beliebt sind. Es werden dadurch auf einfache und bequeme Weise Perlmutterimitationen erzielt. Zur Hervorbringung ähnlicher, aber stärkerer Effekte werden auch buntgefärbte, transparente Zaponlacke verwendet, die mit Silber- oder Goldbronzen angerührt werden.

Die in neuester Zeit den verschiedensten Zwecken dienenden Kunststoffe Bakelith und Galalith werden mittels flüchtiger Industrielacke vielfach mit farblosen oder gefärbten Schutzüberzügen versehen, die diesen Materialien je nach Bedürfnis ein mattes oder glänzendes Aussehen geben. Das Auftragen der Lacke geschieht ökonomischer Weise meist durch Spritzmaschinen, aber auch mittels Pinsel oder durch einfaches Tauchen der zu behandelnden Stücke in das Lackbad. Von den Industrien, die diese Kunststoffe in großen Mengen verarbeiten und mit geeigneten Lacken versehen, spielt die Knopf- und Bijouteriebranche die Hauptrolle.

Auch Kunstmassen aller Art werden auf ähnliche Weise je nach Verwendungszweck und Charakter der zu behandelnden Stücke dekoriert und vor äußeren Einflüssen geschützt. Meistens herrscht hier das Bedürfnis vor, den Stücken ein „antikes" Gepräge zu geben, wodurch der Gegenstand den Anschein von Metallguß hervorrufen soll, der natürlichen Grünspan angesetzt hat. So werden Vasen, Köpfe etc. aus Kunstmasse mit einem pompejanischgrünen Mattlack deckend überspritzt und in die Tiefen ein lichtgrüner Decklack „eingesetzt". Durch gleichmäßiges Ueberziehen von Kunstmassen mit hellbraunem, gelbstichigem Industrielack wird auf geschickte, unaufdringliche Weise der Eindruck von Holzbildhauerarbeit vorgetäuscht.

Gewebe verschiedensten Ursprungs werden durch Tauchen in Zaponlacke, die Zusätze von fetten Oelen, auch von Harzen enthalten, für Wasser undurchlässig gemacht. Das Aufbringen der Lösungen kann auch durch Spritzen oder Aufbürsten geschehen; Bedingung zum guten Gelingen ist jedenfalls, daß die zu behandelnden Materialien von den Zaponlösungen bis zu einem gewissen Grade durchdrungen werden. Es sind eine ganze Reihe dieser in der Praxis gut eingeführten Verfahren patentamtlich geschützt. Auch Kunststoffe, die in neuerer Zeit zur Herstellung von Tapeten verwendet werden, erhalten durch Ueberziehen mit derartigen Lösungen die für Kranken- und Hotelzimmer usw. sehr schätzbare Eigenschaft, abwaschbar gemacht zu werden.

Es gehörte bis vor etwa einem Jahrzehnt zu den grössten Schwierigkeiten, einen wirklich geschmeidigen, flüchtigen Lederlack herzustellen, der einen Ueberzug lieferte, der auch auf die Dauer seine Elastizität behielt. Der Lösung dieser Aufgabe ist die Lackindustrie dadurch sehr nahe gekommen, daß sie als Grundmaterial starke Zelluloidlösungen verwendete, die außer Körperfarben elastischmachende Zusätze in geeigneter Form enthalten. Diese bunten Zapondecklacke werden heute in ganz bedeutenden Mengen für Leder und Lederimitationen verwendet und bilden einen wichtigen Handelsartikel. Wegen ihrer bedeutenden Deckkraft werden sie besonders zum Auffärben von anilinvorgefärbten oder auch schadhaften Häuten verwendet. Beim Färben von stark porösem Kunstleder ist es notwendig, die Zugabe von elastischen Zusätzen zum Lack zu erhöhen, ohne die Deckkraft zu vermindern, um der Möglichkeit des leichten Abplatzens des Ueberzugs tunlichst zu begegnen.

Ein eigenartiger Gesamteindruck wird durch ein in neuerer Zeit viel ausgeführtes Verfahren erzielt, nach welchem sogen. „Antikleder" auf folgende Weise erhalten wird: künstlich durch entsprechend hergerichtete Walzen genarbtes Leder wird mit deckenden Ueberzügen (bunt oder schwarz) versehen, die nach kurzem Trocknen mit Lösemittel von den Höhen entfernt werden, während die Farben in den Tiefen sitzen bleiben. Naturgemäß kann ein zweifacher Farbeffekt dadurch erzielt werden, daß von vornherein buntgefärbtes Leder mit einer andern Farbe „eingesetzt" wird. Schwarze Häute mit olivgrünem oder naturfarbene mit schwarzem Einschlag werden in neuester Zeit besonders viel verbraucht. Das Verfahren eignet sich für Möbelleder (Klubsessel, Automobilsitze etc.), Ledereinbände, auch Lederimitationen usw. — Größere Lederverarbeitungsanstalten benützen zum Aufbringen des Lackes Spritzmaschinen. Um dem Ueberzug, der nur wenig Lüster besitzt, Glanz zu geben, wird er nach dem völligen Trocknen mit einem farblosen, elastischen Schellack- oder Zaponlack überpinselt resp. überspritzt.

II. Ueber die Erzeugung farbloser Schutzüberzüge und bunter Lackeffekte auf kunstgewerblichen Artikeln

Das deutsche Kunstgewerbe und mit ihm die Feinmetallwarenindustrie haben in den verflossenen 25 Jahren einen bedeutenden Aufschwung genommen. Während früher die allgemeine Ansicht herrschte, daß nur unsere westlichen Nachbarn, die Franzosen, imstande wären, in Form und Farbe vornehm wirkende Stücke in Metall oder in irgend welchem andern Material herzustellen, weiß man seit einer langen Reihe von Jahren, daß die deutschen Fabrikate in Ausführung und Ton den französischen nicht allein in keiner Weise nachstehen, sondern gegen die früher als unerreichbar geltenden, fremden Erzeugnisse jeden Vergleich auszuhalten imstande sind. Nicht zuletzt läßt sich dieser Umschwung durch die Tatsache erklären, daß das Kunstgewerbe einen unmittelbaren, organischen Zusammenhang mit der Fabrikation feiner Industrielacke und chemischer Beizen hat. In demselben Masse, in dem sowohl die Feinmetallwarenbranche, als auch das Kunstgewerbe versuchten, ihre Erzeugnisse äußerlich zu verschönern und vor äußeren Einflüssen zu schützen, wurden naturgemäß der Lack- und Farbendustrie neue Aufgaben gestellt, die diese, wie die Erfahrung lehrte, im Laufe der Zeit glänzend zu lösen gewußt hat. Beide Fabrikationszweige sind also gezwungen, dauernd Hand in Hand zu gehen, um auch in Zukunft bleibende große Erfolge zu erzielen.

Kunstgewerbliche Artikel jeglicher Art können entweder auf mechanischem oder chemischem Wege vor atmosphärischen Einflüssen geschützt resp. gefärbt werden. Es soll nachstehend gezeigt werden, auf wie mannigfacher Art und Weise das moderne Kunstgewerbe imstande ist, seine Fabrikate auf mechanischem Wege mit Hilfe feiner flüchtiger Industrielacke farblos zu überziehen oder auch mit dauerhaften, vornehm wirkenden Farben zu versehen. Unter „feinen Industrielacken" sind hier Spirituslacke, Zaponlacke und ein bestimmter, kleiner Teil von Oellacken verstanden, die ohne jede Wärmezufuhr in ganz kurzer Zeit trocknen und dann bald ihre volle Härte erreichen, ohne nachzukleben.

Spirituslacke sind Auflösungen von Harzen verschiedenster Art, wie Schellack, Sandarak, Kopal, Drachenblut usw. in Spiritus, dem meist andere Lösungsmittel wie Amylalkohol, Amylacetat, Benzin, Aether u. a. m. beigemischt sind. Zaponlacke bestehen aus einer Lösung einer unter bestimmten Verhältnissen nitrierten Baumwolle in Amylacetat, dem je nach der beabsichtigten Verwendungsweise des herzustellenden Lackes bestimmte Zusätze von Spiritus, Amylalkohol, Aether, Benzin und Aceton gemacht werden. Sowohl Spiritus- als auch Zaponlacke werden unter Beigabe elastischmachender Mittel mit Erdfarben auf Farbmühlen zu kornfreien Decklacken vermahlen; letztere sind je nach der Art des verwendeten Grundlackes und des Mengenverhältnisses zwischen Lack und trockner Farbe matt (Patinalacke) oder glänzend (Emaillacke, Glanzfarben). Transparente Industrielacke kommen — bunt oder goldfarbig — in großer Menge zur Verwendung und führen dann ihren jeweiligen Zweck entsprechende Namen: Goldlacke, Glühlampenlacke, Stanzzapon, Streichzapongold u. a. m.

Allgemeines über die Behandlung kunstgewerblicher Artikel mit flüchtigen Industrielacken.

Zum farblosen Ueberziehen von Metallen etc. eignet sich vorzüglich Zaponlack. Er liefert einen äußerst harten und zugleich elastischen, absolut unsichtbaren, leicht trocknenden Ueberzug (Film), der auf dem gut entfetteten Gegenstand mit großer Energie haftet und Kratzstellen nur sehr schwer annimmt. Aber auch Spirituslacke verschiedenster Zusammensetzung werden zum farblosen Vernieren moderner Industrieartikel vielfach benutzt und werden sogar da zur Notwendigkeit, wo es sich darum handelt, arsenoxydierte Stücke wie etwa Reliefs, Medaillen, Plaketten u. a. m. vor äusseren Einflüssen zu schützen. Die Zaponfilm würde in diesem Falle nach kurzer Zeit abblättern. Die Bezeichnung „Vernieren" leitet sich von dem französischen Ausdruck Vernis = Lack ab.

Je nach Art und Ausführung des zu behandelnden Gegenstandes und den physikalischen Eigenschaften der Lösungen werden feine Industrielacke durch Tauchen, bezw. mit Pinsel oder auch mittelst Spritzmaschinen aufgetragen. Tauchlacke sind sehr einfach anzuwenden, aber ihre Verwendung ist naturgemäß beschränkt und nur da zu empfehlen, wo es sich um Körper von mässiger Größe mit wenig reliefierter Oberfläche handelt. Nur farbloser Zaponlack von bestimmter Konsistenz eignet sich vorzüglich zum Tauchen von Gegenständen jeder Größe und Form.

Das Arbeiten mit dem Pinsel ist die gebräuchlichste Art des Lackauftragens, die allerdings eine geschickte Hand und einige Uebung voraussetzt. Handelt es sich um das gleichmäßige Färben großer, ausgedehnter Flächen, so leisten die Spritzmaschinen vorzügliche Dienste, durch welche Lacke mittelst Preßluft auf die zu färbenden Materialien in jeder gewünschten Nüance aufgespritzt werden. Es lassen sich durch Verwendung mehrerer farbiger Lösungen, die nacheinander in verschiedenen Richtungen auf Bänder, Luxuspapier, Holz, Tapeten, Metall, Lederimitationen usw. gespritzt werden, prachtvolle Changeantwirkungen erzielen. Selbst Gegenstände aus Gold und Silber werden, ohne ihren Metallcharakter zu verlieren, durch dieses Verfahren stellenweise mit einem zarten Farbhauch versehen, der sich in solcher Feinheit mittels Pinsels niemals erreichen ließe.

Zaponierte Gegenstände lassen sich durch das „Tauchgoldvernierverfahren" (D. R. P. 84450) in äußerst einfacher und vollkommener Weise mit jeder gewünschten Goldnüance versehen. Dasselbe besteht darin, daß die Film beim Eintauchen zaponierter, warm getrockneter Stücke in verdünnte, spirituöse Alizarin-(Krapp-)lösungen in tadelloser Weise lichtecht gefärbt wird. Es gelingt nach dieser einfachen, seit vielen Jahren im modernen Kunstgewerbe angewendeten Methode selbst dem Ungeübten, reich verzierte Gegenstände in einwandfreier Weise und in kurzer Zeit zu färben.

Aber auch durch einen entsprechend nüancierten, transparenten Lack erhält rotes Metall (Tombak, Rotguß) einen gelben Ton, während gelbes Messing durch einen rotstichigen Industrielack einen schönen Goldton bekommt. Bei der Fertigstellung großer Posten von Massenartikeln muß der Lack nicht selten korrigierend wirken, um schadhafte Stellen zu verdecken. Zart mattierende Lacke ahmen die Arbeit des Sandstrahlgebläses täuschend nach, eine Wirkung, die sich neben ausgesparten, hochpolierten Stellen besonders effektvoll ausnimmt.

Die transparenten, bunten oder goldfarbigen Industrielacke werden in der Regel durch einen einmaligen Aufstrich mit weichem Haarpinsel, eventuell auch mit Watte aufgetragen. Bei Stücken von porösem Guß oder solchen mit reliefierter Oberfläche benutzt man mit Vorteil einen mäßig benetzten, nicht zu harten Borstenpinsel. Decklacke werden meist zweimal mit weichem Haarpinsel aufgetragen, wobei der erste Ueberzug kein vollständig deckender zu sein braucht. Bijouterieartikel, optische Apparate, Kronen für Beleuchtungszwecke, silberne Leuchter, Bronzefiguren, Kunstmassen, Gewebe, kurz jedes Material kann je nach Charakter und Verwendung durch einen zweckentsprechenden Ueberzug gegen äußere Einflüsse widerstandsfähig gemacht werden oder ein nach Mode und Geschmack dem Auge gefälliges Aussehen erhalten.

Antikwirkung flüchtiger Lacke auf Metallen

Sie wird mit besonderem Erfolg auf Stücken hervorgerufen, die reliefiert sind, d. h. auf solchen, die Höhen und Tiefen besitzen, auf denen durch den Lack ein bestimmter Kontrast bewirkt wird.

a) Auf Messing, Bronze, Rotguß etc. In einfacher Weise wird auf diesen Metallen eine viel angewandte Antikwirkung dadurch erzielt, daß sie mit einem sogen. „Wassereinsetzlack" (schwarz oder bunt) in der Weise mit dem Pinsel überstrichen werden, daß vor allem die Tiefen benetzt wurden. Nach kurzem Trocknen wird der Ueberschuß von Lack mit einem wasserfeuchten Lappen von den Höhen sauber entfernt, das trockene Stück später zaponiert und eventuell auch durch „Tauchgoldvernierung" (s. oben) mit einem gewünschten Goldton versehen.

Vielfach wird auch folgendes Verfahren angewandt: In die Tiefen einer Bronze wird mit steifem Borstenpinsel ein lufttrocknender, bunter, deckender Oelmattlack eingerieben und der Lacküberschuß mit terpentinfeuchtem Lappen entfernt. Zum Schutze gegen atmosphärische Einflüsse wird das Stück später mit einem farblosen oder goldgefärbten transparenten Spirituslack nicht zu kräftig überwischt. Beide Arten des Färbens sind bei der Fertigstellung moderner Beleuchtungskörper (Kronen, Lampenfüßen, Ampeln usw.) seit Jahren im Gebrauch. Aber auch andere Industrieartikel für Luxus und Gebrauch, wie Nippes, Platten für Rauchtische, Brieföffner aus Metall u. a. m., werden auf diese einfache Weise dekoriert.

Eine besonders vornehme Wirkung wird auf Kupfer-Zink-Legierungen durch die „Empire-Oeleinsetzlacke" hervorgebracht. Letztere sind leicht trocknende Oellacke, die neben Erdfarben als typischer Bestandteil Bronzepulver enthalten. Die gern in grüngoldener Nüance gehaltenen, tauchgefärbten Stücke werden völlig mit dem Lack überzogen und der Ueberschuß des letzteren nach kurzem Trocknen mit terpentinfeuchtem Lappen vorsichtig von den Höhen entfernt. Besonders wirkungsvoll nimmt sich diese Art der Ausführung auf Bronzen aus, die im Louisseizestil gehalten sind, wie Rahmen, Medaillons, Schmuckdosen usw.

Es gehört nicht zu den Seltenheiten, selbst edlere Legierungen, wie Bronze, Messing usw., behufs Hervorbringung von Antikwirkung zunächst mit einem Decklack (Patinalack) zu versehen, und dann die Tiefen mit einem andersfarbigen Oellack „einzusetzen"; jedoch soll diese Methode erst später unter c ausführlicher beschrieben werden.

b) Auf Silber und Weißmetall. Auf Silber wird durch schwarzen Wassereinsetzlack in ganz analoger Weise eine Antikwirkung hervorgerufen wie auf Messing etc. (vergl. a). Um einen besondern Effekt zu erzielen, wird dem Lack event. etwas Aluminiumbronze zugesetzt. Die Höhen werden später durch Zaponüberzug geschützt.

Durch einen mit wenig Mattierung und etwas Körperfarbe versehenen Zaponlack wird beim fetten Auftragen mit weichem Haarpinsel auf silbernen Reliefs, Plaketten, Medaillen usw. eine ganz vorzügliche Wir-

kung erzielt („Pariser Silberpatina"). Während die Höhen wie mattgeblasen aussehen, bekommen die Tiefen je nach der Art der verwendeten Erdfarbe einen blau- bis tiefschwarzen oder auch bräunlichen, stumpfmatten Ton. (Für Gelbmetall wird die entsprechende „Pariser Goldpatina" in analoger Weise und Zusammensetzung verwendet.) — Aber nicht nur silberne und versilberte Stücke werden auf diese einfache Weise effektvoll dekoriert, sondern auch kunstvoll verziertes und gestanztes Weißblech, verzinnte Zinkgußstücke und ähnliches Material erhält auf die beschriebene Weise einen schönen Antiksilbercharakter. — Schwarzmatte Zaponlacke geben durch einen geringen Zusatz von Aluminiumpulver, das mit dem Lack bestens verrieben wird, auf weißem Metall eine gute, viel angewandte Oxydwirkung (Tulasilber-Imitation).

c) Auf unedlen Metallen (Zinkguß, Hartblei etc.) Hier kommen vor allem Patinalacke in Betracht, die daher ihren Namen haben, weil die durch sie hervorgebrachten Effekte beim Beschauer den Eindruck hervorrufen sollen, daß eine wirkliche, echte Patinabildung vorliegt. Das heutige Kunstgewerbe leistet nach dieser Richtung vorzügliches, indem es mit Lacken auf künstlerisch gut ausgeführten Stücken von Zinkguß, Hartblei usw. tadellose, dem Charakter des Gegenstandes angepaßte Effekte hervorbringt. So wird z. B. eine chemisch vorgebeizte ornamentierte Vase aus Zinkguß mit einem totmatten, bronzebraunen Patinalack deckend überspritzt, um später mit einem lichtgrünen, schnell trocknenden Oeleinsetzlack in der Weise behandelt zu werden, daß namentlich die Tiefen benetzt sind. Ein Ueberschuß des letzteren wird mittelst weichem Lappen entfernt und das Stück, sofern etwas Lüster gewünscht wird, mit einer weichen Bürste überwischt. Auch durch Verwendung von dunkel- bis schwarzgrünem Patinalack in Verbindung mit blaustichighellgrünem Oeleinsatzlack werden auf Reliefs, Plaketten, Dosen, Schalen usw. sehr wirksame echtwirkende Effekte erzielt. Bedingung für das Festhaften des Ueberzugs auf Zinkguß ist die chemische Beizung dieser unedlen Metalle vor der Lackbehandlung. Die seit Jahren im Handel befindlichen, sogen. „russischen Bronzen" sind künstlerisch sorgfältig ausgeführte, mit einem stumpfmatten, kornfreien, schwarzen Lack versehene, billige Gußstücke, die den guten Eindruck, den sie auf den Beschauer machen, nicht zuletzt der vornehmen Wirkung des Lacküberzuges verdanken.

Behandeln von Glas, Porzellan, Holz, Papier, Stoffen und andern Materialien mit flüchtigen Lacken.

Zur Buntglasimitation dienen zum Tauchen eingestellte transparente Spirituslacke, deren Farben bei Verwendung zu Glühlampenlacken besonders wärme- und lichtecht sein müssen. Die Glasbirnen werden in den betreffenden Lack eingetaucht und so aufgehängt, daß ein Ueberschuß bequem abtropfen kann. Es wird dadurch ein ganz gleichmäßiger, fest anhaftender, bunttransparenter Ueberzug erhalten, der von bedeutender Dauerhaftigkeit ist. Dieses Verfahren eignet sich auch für Glasscheiben oder sonstige plane Körper. In dieser Weise buntgefärbtes Glas wird in großem Umfange zur Erzielung aller möglichen bunten Lichteffekte benützt: für Scheinwerfer (Straßenreklame und auf Schiffen) und vor allem für die stets wechselnden Buntlichteffekte im Theater. Auch Glasperlen werden durch Tauchen in jeder bunten Nüance gefärbt. Durch Zusatz von Mattierungsmitteln zu Zaponlacken werden Tauchflüssigkeiten erhalten, die den Glühbirnen das Aussehen von sandstrahlmattierten oder mit Flußsäure geätzten Glaskörpern geben. Die Ueberzüge sind gänzlich kornfrei, milchglasartig-weiß oder auch buntmatt und geben einen vorzüglichen Effekt.

Industrielacke werden häufig zum Bemalen von Porzellan verwendet. Es kommen für diesen Zweck vor allem die sogen. bunten Emaillen in Betracht, die, deckend oder auch transparent, mit weichem Haarpinsel ziemlich fett aufgetragen werden. Die buntausgemalten Stellen heben sich von dem weißen Porzellangrunde vorzüglich ab. Auch Gold- oder Silbereffekte können auf diese Weise hervorgerufen werden. — Kunstgewerbliche Holzschnitzereien werden mittelst Pinsel oder durch Spritzen mit soliden Dekorationsfarben versehen, wodurch je nach Geschmack stark bunte oder auch antike Wirkungen erreicht werden können. In neuester Zeit werden durchlochte Holzperlen und auch weiße Bohnen mit bunten, feurigen Lackfarben versehen, wodurch sehr schöne Effekte erzielt werden. Die so vorbehandelten Materialien werden auf Fäden gereiht und sollen so den Eindruck von Perlen vortäuschen; auch werden sie, türkis- oder amethystfarbig an Turbanen, Flitterstoffen usw. geschickt angebracht, wo sie wie Mineralien und Edelsteine wirken. Zur Dekoration von Tapeten, Geweben usw. kommt als Art des Lackauftrags fast ausschließlich die mittels Spritzmaschinen in Betracht, wobei zur Erzeugung scharfbegrenzter Figuren, Muster usw. Schablonen benützt werden. Auf diese Weise werden Luxuspapierarten, Tapeten, Bänder u. a. m. durch bunte Industrielacke dauerhaft gefärbt. Besonders wirksam sind Bronzeeffekte (in Gold und Silber) auf buntem Sammet.

Mit Kautschuk- und Harzlösungen versetzte Zaponlacke dienen zur Herstellung wasserdichter Gewebe und abwaschbarer Tapeten. Gestärkte und geglättete Wäsche wird mit Wasser und Seife abwaschbar, ohne daß ein Erweichen oder eine sonstige Veränderung der Stücke eintritt, wenn sie in Zaponlösungen getaucht wird. („Ever-clean"-Wäsche.)

Aus dieser andeutungsweisen Aufzählung der Verwendungsmöglichkeiten ist leicht zu entnehmen, welche bedeutende Rolle der flüchtige Industrielack heutzutage im modernen Kunstgewerbe spielt.

Neuere Ersatzstoffe und Präparate der Lackbranche.

Von Prof. Max Bottler in Würzburg.

Im Anschluß an die in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlungen über Kunstharze[1]) und Metallresinate[2]) (harzsaure Verbindungen der Metalle) folgen nachstehend zunächst einige Mitteilungen über unlängst veröffentlichte Methoden zur Herstellung von Harzprodukten, welche als Ersatzstoffe für natürliche Harze dienen sollen, und später weitere Mitteilungen über neuere Präparate der Lackbranche. Bei der Erzeugung der neuen Kunstharze handelt es sich hauptsächlich um patentierte Verfahren. Die Bildung der harzartigen Körper erfolgt durch Kondensation von Phenolen mit Aldehyd (Formaldehyd). Als Hilfsstoffe bei der Ausführung der Reaktion werden Säuren, Salze, Stärke, Stearin und Harz verwendet. H. Baekeland stellt auch neuerdings verschiedene un-

[1]) Kunststoffe H. 1, 2 und 4. 1911.
[2]) Kunststoffe H. 12, 13. 1911.



lösliche und unschmelzbare Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd nach patentierten Methoden her. Letztere Präparate sollen als Antifriktionsmaterialien, plastische Massen und dgl. Verwendung finden; sie kommen aus diesem Grunde hier nicht weiter in Betracht. Ein Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus den Salzen aromatischer Amine mit Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren und Formaldehyd, darin bestehend, daß man die harzsauren oder fettsauren Salze primär aromatischer Amine oder ihrer Kernsubstitutionsprodukte mit Formaldehydlösung oder polymerem Formaldehyd erhitzt, ließ sich Ludwig Berend[1]) (Aachen) patentieren. Es werden weiße, in Wasser unlösliche, aber in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform lösliche Stoffe erzielt. Auch Knoll & Co.[2]) (Ludwigshafen a. Rh.) und L. Sarason[3]) (Berlin) erhielten Patente für Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Nach der Knoll'schen Methode werden schließlich farb- und geruchlose harzähnliche, in Alkohol und Aceton lösliche, Produkte erzielt. Die Sarason'schen Präparate sind auch hell und in den meisten flüchtigen Lösungsmitteln löslich. René P. Duchemin[4]) hat gefunden, daß die bei der trockenen Destillation des Holzes direkt entstehenden Harze Kondensationsprodukte aus Phenol und Aldehyd sind. Neben Formaldehyd bildet sich bei der Destillation auch etwas Azetaldehyd. R. P. Duchemin gewinnt die Aldehydharze durch Verkohlung von Holz in geschlossenen Gefäßen. Die direkt entstandenen Harze sind löslich in Alkalien, ferner in Holzgeist, Benzol, Methylazetat und Azeton und zwar um so leichter, je niedriger die Destillationstemperatur war. Bei höherem Erhitzen scheiden diese Harze zuerst einige Tropfen Oel von Phenolcharakter ab, dann blähen sie sich auf und verwandeln sich in eine koksähnliche Masse. Einige neue Verfahren betreffen die Fabrikation von künstlichem Gummilack bezw. Schellackersatz. E. Noa[5]) benützt zur Erzeugung von künstlichem Gummilack heißes Phenol, das mit Stärke und Salpetersäure zusammengekocht wird; die dabei erzielte Lösung ist mit Stearin, Harz, Formaldehyd und einer Mineralsäure zu behandeln. Die Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co.[6]) in Elberfeld stellen einen Schellackersatz bezw. harzartige Körper her, indem sie den Produkten, welche man durch Kochen von Phenolen mit Formaldehyd und Säuren (Salzsäure) erhält, Salze der hydroschwefligen Säure oder Alkalisalze der Formaldehydsulfoxylsäure (z. B. formaldehydsulfoxylsaures Natrium) beifügen und dadurch die Reaktion zum Stillstand bringen. Die dabei gewonnenen wasserklaren, fast farblosen Lösungen erstarren beim Erkalten zu weißen, undurchsichtigen, plastischen, in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslichen Massen, welche beim Erhitzen auf ca. 140° harzartige Produkte liefern. An Stelle von Phenol können seine Homologen, wie Kresole, an Stelle von Formaldehyd dessen Polymolekularen oder Formaldehyd abspaltende Substanzen verwendet werden. Ein neues Verfahren zur Herstellung von Schellackersatzmitteln von Louis Blumer[7]) (Zwickau) ist dadurch gekennzeichnet, daß die in bekannter Weise aus Phenolen und Formaldehyd erhältlichen alkalilöslichen, harzartigen Kondensationsprodukte sauer oder alkalisch mit Oxydationsmitteln, wie Persulfaten oder Perboraten, behandelt werden. Man erhält geruchlose, gegen Luft und Licht unempfindliche Produkte. Bei einem Verfahren von Heinrich Kunisch[1]) behufs Erzeugung eines hellen und haltbaren Kondensationsproduktes aus Phenol und Formaldehyd dient Ammoniak als Kondensationsmittel und die Reaktion läßt man in Gegenwart von Schwefelwasserstoff und event. Schwefelkohlenstoff vor sich gehen. Das erzielte Produkt wird einem Druck von 100 Atm. unterworfen und auf über 130° erhitzt. Bemerkenswert dürfte noch sein, daß auch ein Verfahren patentiert wurde, welches das „Härten" bezw. raschere „Erhärten" der Kondensationsprodukte aus Phenolen und Aldehyden bezweckt. Von Hans Lebach[2]) wird den Kondensationsprodukten vor deren vollständigem Erhärten eine die Erhärtung beschleunigende Substanz — eine Säure oder solche abspaltende organische oder anorganische Verbindung (z. B. Ester oder Aluminiumchlorid) — zugesetzt. Die neuen harzähnlichen Präparate sind in die dritte Gruppe[3]) der harzartigen Kunstprodukte, welche die aus verschiedenen organischen Verbindungen durch Kondensation gewonnenen Körper, d. s. die eigentlichen Kunstharze (dargestellt ohne Verwendung von Kolophonium oder natürlichen Harzen) umfaßt, einzureichen. Ferdinand Ephraim[4]) (Torreon, Mexiko) erwarb ein Patent für ein Verfahren zur Nutzbarmachung der Ocotillapflanze (Fouquieria splendens), welche in Nordamerika und an den Ufern des Rio Grande vorkommt. Es scheidet sich aus dem Wachs der Pflanze ein schellackartiger Gummi aus. Man erzielt mittels des Verfahrens schließlich ein festes kristallinisches, schellackähnliches Produkt, das ähnlich wie Schellack verwendet werden kann, und ein flüssiges Extrakt, welches sich für sich allein, oder im Gemisch mit anderen, zur Herstellung von Firnissen gebrauchten Bestandteilen, als vorzüglicher Firnis benützen läßt.

Im Handel kommen sogenannte amerikanische Schellackersatzmittel[5]) vor. Letztere bestehen, wie dies auch schon von mir — bezüglich der Kunstschellacke — festgestellt wurde, durchweg aus bekannten Harzen und vegetabilischen Wachsen (Kolophonium, Elemi, Akaroidharz, event. Terpentin, Japanwachs) und einzelne Sorten enthalten auch natürlichen Schellak (Rubinschellack, Körnerlack). Die Harze werden — behufs Erzeugung des Schellackersatzmittels — geschmolzen und man soll auf 100 kg Schmelzmasse noch 1 bis 2 kg Styraxessenz zusetzen. Das geschmolzene Harzgemisch wird auf Bleche ausgegossen, wenn man Platten wünscht, oder auch in große Fässer oder Kisten. Hinsichtlich des Härtens von Harzen teilt F. Franke[6]) neuerdings mit, daß man aus Marmorabfällen gewonnenen gebrannten Kalk in die Form eines feinen weißen Pulvers gebracht, mit etwas erwärmtem Glyzerin vermischt, dem geschmolzenen Harz langsam unter Umrühren zusetzen soll. Später, wenn die Bildung des Kalziumresinats (harzs. Kalks) erfolgt ist, sind die vorher mit Oel angerührten Trockenstoffe beizufügen. Das nach diesem Verfahren gehärtete Harz soll sich gegenüber Ammoniakdämpfen, welche bekanntlich zerstörend auf Harzlacke einwirken, als in erhöhtem Maße widerstands-

---

[1]) D. R.-P. Nr. 222512 v. 16. VII. 1908 ab, d. Chem. Revue 1910, H. 8, p. 198.

[2]) D. R.-P. Nr. 219209 v. 14. VI. 1907 (17. II. 1910) d. Chem. Centralbl. 1910, I, p 973, und D. R.-P. Nr. 219728 v. 2. II. 1908 (4. III. 1910), Zusatzpat., d. Chem. Centralbl. 1910, I, p, 1075.

[3]) D. R.-P. Nr. 219570 v. 5. III. 1908 (2. III. 1910) d. Chem. Centralbl. 1910, I, p. 974.

[4]) Bull. Soc. Chim. de France [4] 7, p. 473—79; Chem. Zentralblatt 1910, II. p. 604.

[5]) Franz. Pat. Nr. 419061.

[6]) D. R.-Pat. Nr. 234744 vom 5. III. 1910.

[7]) D. R.-P. Nr. 217560 v. 17. VI. 1908 (4. I. 1910) d. Chem. Centralbl. 1910, 1, p. 588.

[1]) Franz. Pat. Nr. 426568 f. Heinr. Kunisch.

[2]) Amerikanisches Patent Nr. 965823 f. Hans Lebach in Ludwigshafen a. Rh.

[3]) Kunststoffe H. 1 p. 4. 1911.

[4]) D. R.-P. Nr. 216792 v. 26. VIII. 1908 ab d. Chem. Rev. 1910, H 3, p. 64.

[5]) N. Erf. u. Erf. d. Seifens.-Ztg. 1910, Nr. 16, p. 436.

[6]) Farben-Ztg. 1910, Nr. 5, p. 219.

fähig erweisen. — W. Flatt (Kiel)[1]) bemerkt bezüglich der Herstellung von geschmolzenen Resinaten (Hartharzen), daß man kleine Mengen Kalk und Trockenstoffe (nicht mehr wie 1 bis 2 kg) unbedenklich auf einmal zugeben kann, nachdem die Harzmenge eben ganz flüssig geworden ist. Nach dem Zusatz soll sofort, und zwar sehr wenig, nach ungefähr 5 Minuten etwas mehr gerührt werden. Handelt es sich um die Zugabe größerer Mengen Kalk zu großen Harzmengen (ca. 30 bis 40 kg), so soll man, gleich nachdem die ganze Harzmenge geschmolzen ist, die Trockenstoffe (Braunstein etc.) beifügen. Dann nach etwa fünf Minuten wird erst ein Drittel der Kalkmenge zugesetzt. Nach einer gleichen Zeit fügt man die Bleiglätte unter Rühren bei und dann in zwei weiteren Partien die restliche Kalkmenge. Die Lösung der Trockenstoffe findet in reinem Harz leichter wie in Harzkalk statt. Bleiglätte darf man wegen ihrer Schwere erst dann zusetzen, wenn vorher etwas Kalk beigefügt wurde; es wird hierdurch die Masse zähflüssiger und ein Absetzen der Glätte kann nicht so leicht erfolgen. Die Lösung wird dann besser und vollständiger vor sich gehen, als wenn man die Trockenstoffe erst nach Zusatz der ganzen Kalkmasse zusetzen würde. Es ist auch zu beachten, daß, wenn die Harzsäuren bereits an Kalk gebunden sind, sie die Trockenstoffe nicht mehr oder doch nur ungenügend aufnehmen könnten. Nach einer anderen Mitteilung[2]) sind die Blei- und Manganverbindungen leichter in Kalkharz (Harzkalk) als in rohem Harz löslich, bezw. werden sie leichter von jenem als von diesem in Lösung gehalten. Es sollen aus diesem Grunde die meisten Resinate, welche als Trockenstoffe und nicht als Hartharze dienen, mehr oder weniger Kalk enthalten, obwohl das Kalzium keine besonders gute Trockenkraft ausübt. Gegenwärtig wird vielfach über „Ambroid" gesprochen. Man versteht unter „Ambroid" ein Produkt, welches durch Vereinigung (Pressen) von minderwertigen und schwer zu verarbeitenden Bernsteinstückchen (Bernsteinabfällen) nach verschiedenen Verfahren gewonnen wird. Da man Ambroid durch Zusammenpressen natürlichen Bernsteins unter hohem hydraulischem Druck und gleichzeitiger Erwärmung erzeugt, so führt das Fabrikat auch den Namen „Preßbernstein". Der chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet sich mithin Ambroid, welches als Ersatzmittel für Bernstein im Handel vorkommt, nicht von natürlichem Bernstein; hingegegen ist das einen ähnlichen Namen führende Produkt „Ambrol" (Ambrolgummi)[3]) ein auf chemischem Wege (durch Veresterung) hergestelltes kopal- bezw. bernsteinähnliches Material, welches dazu bestimmt ist, geschmolzenen Bernstein und geschmolzenen Kopal (Manila- und Kaurikopal) zu ersetzen.

Zur Zeit werden bedeutende Mengen des japanischen Lackes nach Deutschland und England exportiert. Man bringt den japanischen Rohlack, d. i. den meist dickflüssigen Harzsaft des in Indien, China und Japan wildwachsenden, jedoch in beiden letzteren Ländern auch in ausgedehntem Maßstabe kultivierten Lackbaumes (Rhus vernicifera DC, japan. Ki-urushi) in Kübeln (3,7 kg enthaltend) in den Handel.[4]) Mittels eines eigenen Reinigungsverfahrens wird aus dem Rohlack auch gereinigter Lack (ki-shô-mi) hergestellt, welcher ebenfalls im Handel erhältlich ist. Man verwendet bei uns und in England den echten japanischen und chinesischen Lack, sowie den ihm ähnlichen, auch aus Japan und China stammenden und von der Rhus-Compagnie (Frankfurt a. M.) in den Handel gebrachten Lack zur Fabrikation von Lackarbeiten. Da letztere wegen ihres schönen Glanzes, ihrer großen Härte nnd ihrer Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen, sowie gegen Lösungsmittel und Chemikalien (Alkohol, Säuren, Alkalien usw.), die mittels anderer Lacke hergestellten Arbeiten übertreffen, so ist die deutsche Industrie schon seit mehreren Jahren bestrebt, Lackprodukte zu erzeugen, welche den japanischen bezw. chinesischen Lack ersetzen sollen. Es werden gegenwärtig Präparate (aus Kopal, Bernstein, künstlichem Hartharz, Harzsäureestern und kautschukartigem Gummi, sowie aus Holzöl, Leinöl und Trockenmitteln bestehend) hergestellt, welche den Namen „Lackextrakte" führen. Sie kommen auch unter dieser Bezeichnung, aber in vielen Fällen mit besonderen Vor- und Beinamen versehen, wie z. Numata-Lack-Extrakt,[1]) „Duro", „Perfect", „Universal" usw. in den Handel. Hierher gehören auch die Präparate, welche als „Rhusol", „Ripolin", „Rivalin" und dgl. im Handel erhältlich sind. Die Lackextrakte sind entweder dickflüssige, mehr oder minder zähe oder auch teigartige Massen von hellgelber bis bräunlicher Färbung. Gewöhnlich mußte man früher die Lackextrakte in der Weise zu Lacken verarbeiten, daß sie durch längeres Erwärmen verflüssigt, mit Terpentinöl oder Terpentinölersatz bis zur Lackkonsistenz verdünnt und dann einige Zeit der Lagerung überlassen wurden. Jetzt müssen die Präparate (z. B. Rhusol,[2]) Lackextrakte[3]) in Teigform und dgl.) — behufs Herstellung von Lacken — nur sehr schwach erwärmt und mit Terpentinöl verrührt bezw. bis zur gewünschten Konsistenz verdünnt werden. Die mittels der Lackextrakte erzeugten Lacke sind als Außen- und Innenlacke zu den verschiedensten Zwecken verwendbar. Man kann die erhaltenen Lacke auch als Transparentlacke und mit Farben angerieben benützen. Zu letzterem Behufe werden die Lacke mittels einer Knet- und Mischmaschine mit Farben zu Pasten gemischt, diese dann auf Mühlen angerieben und weiter mit Lack gemischt; man erhält so weiße (mit Zinkweiß) oder bunte Emaille-Lack-Farben. Um eine bessere Trockenkraft zu erzielen, wird den Lacken meist Sikkativ (siehe später) zugesetzt. Bei manchen Lacken ist ein Zusatz von Trockenstoff nicht mehr erforderlich. Der allgemeinen Einführung der echten japanischen Rhuslacke steht zunächst der hohe Preis und dann auch der Faktor, daß die Lacke feucht getrocknet werden müssen, hindernd im Wege. Die mittels der schon seit mehreren Jahren im Handel vorkommenden Rhusole (abgeleitet von Rhus vernicifera) hergestellten Lacke sind dazu bestimmt, an Stelle der echten japanischen Rhuslacke verwendet zu werden.

Neuerdings hat Gustav Ruth, Chem. Fabrik in Wandsbek-Hamburg, zwei Lackprodukte unter den Namen „Temperol" und „Temperol-Emailleweiß" in den Handel gebracht. Da diese Präparate dazu dienen sollen, die echten japanischen Rhuslacke zu ersetzen, so wurden sie einer eingehenden Prüfung unterzogen. „Temperol" ist eine neue durch besonderes Verfahren (Temperieren) hergestellte Verbindung unter Zuhilfenahme von Rohstoffen, welche man in der Oellackfabrikation seither nicht benützte. Bei Ausführung der Versuche wurde zunächst Temperol-Lack zum Anstrich von trockenem Kalkputz verwendet, wobei sich ergab, daß der Anstrich in 24 Stunden hart trocken wurde und sich auch später in seiner Härte nicht veränderte; der Anstrich stand sehr schön im Glanze. Es können beliebig viele Schichten übereinander gestrichen werden; doch ver-

[1]) Chem. Revue H. 11, 1911 D. Farben-Ztg. 1910, Nr. 4, p. 171.
[2]) Chem. Revue H. 11, 1911. D. Farben-Ztg. 1910. Nr. 4, p. 170.
[3]) E. Schaal, Feuerbach bei Stuttgart.
[4]) Bottler, Harze und Harzindustrie, Hannover, Jänecke.

[1]) Gustav Ruth, Chem. Fabrik, Wandsbeck-Hamburg.
[2]) Traine & Hauff, Chem. Fabrik, Mainz.
[3]) Gustav Ruth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg.

leiht schon ein einmaliger Lackanstrich dem behandelten Gegenstand genügenden Schutz. Es wurden Metall und Glas mit Temperollack angestrichen, wobei man fand, daß der Lack an der Luft bei einer Temperatur von ca. 15 - 20° C. rasch trocknet und einen Ueberzug liefert, der sich durch große Härte und Elastizität, sowie vorzüglichen Glanz auszeichnet. Die mittels Temperollack hergestellten Lackschichten auf den verschiedenen Materialien erwiesen sich widerstandsfähig gegen Witterungseinflüsse, Alkohol, verdünnte Säuren, Salzwasser und heiße Sodalösungen. Die mit „Temperol-Emaille", weiß (Gustav Ruth, Wandsbek-Hamburg), hergestellten Anstriche wurden in 24 Stunden hart trocken, dabei zeigten sie sich in keiner Weise spröde, sondern sie waren elastisch. Temperol-Emaille besitzt sehr gute Deckkraft, denn es genügt ein zweimaliger Anstrich des Materiales (Holz, Stein, Metall, Glas); die angestrichenen Gegenstände repräsentieren sich mit hervorragend schönem Glanze. Gegen alkalische Einwirkung (Sodalösung bis zu 30%, Ammoniak 15%ig), selbst beim Erhitzen, erwiesen sich die Anstriche widerstandsfähig; sie waren unempfindlich gegen verdünnte Säuren (Akkumulatorensäure von spez. Gew. 1,2) und auch widerstandsfähig gegen Sprit. Temperol-Emaille ist mineralölbeständig, denn es hat sogar Mineralöl, das auf 140° erhitzt war, gut widerstanden. Sehr geeignet ist das Präparat als Rostschutzfarbe. Temperol-Emaille kann auf trockenem Kalk- und Zementputz mit Erfolg verarbeitet werden. Es ist bekannt, dass Emaille-Lackanstriche leicht nachgilben; es konnte aber selbst nach mehreren Wochen ein Nachgilben (auch bei Innenanstrich) nicht nachgewiesen werden. Behufs Vergleiches wurden auch Gegenstände, welche mit echter China-Japan-(Rhus)-Lackierung versehen waren, mit den oben erwähnten Chemikalien etc. behandelt, wobei sich ergab, daß die mittels der „Temperol-Präparate" erzielte Lackierung — in bezug auf chemische Einwirkung — der mit echtem japanischem Rhuslack erzeugten ebenbürtig war.

„Temperol-Lack" und „Lackfarben" sind so präpariert, daß sie in jedem Klima bei gewöhnlicher Temperatur verarbeitet werden können, was bei den Japan-(Rhus)-Lacken (siehe oben) nicht der Fall ist. Gegenwärtig herrscht in der deutschen Industrie das Bestreben vor, nur vollständig neutrale, weder Satz- noch Ausscheidungen hervorrufende, gut trocknende und keinerlei Farben verdickende Sikkative zu erzeugen. Im Nachtrage zu meinem Artikel über „Metallresinate" dürften noch die sogenannten Sikkativ-Extrakte, welche auch zu den neueren Präparaten zählen, Erwähnung verdienen. Im Handel kommen zur Zeit trockene Sikkativextrakte vor, welche man behufs Verwendung im Verhältnis 1:1 oder 1:2 in Terpentinöl oder Benzin (gewöhnlich unter Erwärmen) auflösen muß und weiter auch schon halbflüssige, die deshalb nur noch verdünnt werden müssen. Zu den ersteren gehört unter anderen z. B. „Harz-Sikkativ-Extrakt", zu den letzteren „Sikkativ halbflüssig". Von diesen Sikkativen genügt ein Zusatz von 3 bis 5%, um ein Trocknen rohen Leinöles in einigen Stunden zu bewirken. Als trockene Sikkativ-Extrakte verwendet man auch gewisse Ester, welche Trockenstoff enthalten; es gehören hierher auch die sogenannten Terebine-Extrakte oder kurzweg Terebine (hell und dunkel).

Bezüglich der Fabrikation der Sikkativextrakte (flüssige Sikkative) ist anzuführen, daß man z. B. Manganresinat (harzsaures Mangan) zur Bereitung von Harz-Sikkativ-Extrakt oder Manganlinoleat (leinölsaures Mangan) zur Herstellung von Oel-Sikkativ-Extrakt verwendet. So wird z. B. flüssiger Sikkativ-Extrakt erhalten, indem man Manganresinat (10 Teile) in einem emaillierten Eisenkessel schmilzt, dann Terpentinöl (12 Teile) zusetzt und koliert; 3% dieses Sikkatives machen Leinöl in 12 Stunden hart trocknend. Ein flüssiges Sikkativ erhält man mittels Manganlinoleates, indem man letzteres (1 Teil) in der Wärme in 2 Teilen Terpentinöl oder Terpentinölersatz auflöst; ein Schmelzen des leinölsauren Mangans ist nicht nötig, sondern man erhitzt das Resinat zusammen mit dem Terpentinöl. Bemerkenswert dürfte noch sein, daß die Trockenkraft des leinölsauren Mangans erheblich geringer ist als die des harzsauren Mangans.

In der Abhandlung über „Metallresinate" (Kunststoffe, H. 12, p. 225) wurde erwähnt, daß sich in neuerer Zeit in der Technik die Verbindungen der Tonerde (Aluminiumoxyd) mit den Kopalharzsäuren eingebürgert hätten, da sie zur Herstellung von Hartmattlacken Verwendung finden. Neuerdings ist im Handel ein „Tonerdepräparat" [1]) erhältlich, welches man zum Mattieren von Lacken benützen kann. Je nachdem ein Halb- oder Ganzmattlack hergestellt werden soll, verwendet man 4—10% des Präparates und verreibt es kalt mit zirka der dreifachen Menge des fertigen, verdünnten Lackes, bis eine gleichmäßige Verteilung eingetreten ist. Dann wird die Masse sorgfältig mit der Hauptmasse des Lackes vermischt und noch soviel Terpentinöl oder Terpentinölersatz zugefügt, als der angewandten Menge Mattierungspräparat entspricht.

[1]) Dr. F. Wilhelmi, Fabrik chem. Prod., Leipzig-Reudnitz.

Die Herstellung des Siegellackes.

Bearbeitet von Dr. M. Schall.

Das Siegellack ist ein Harzgemisch, dem zur Behebung seiner Sprödigkeit und zur Erleichterung des Schmelzens Terpentin und event. auch wohlriechende ätherische Oele und Balsame zugesetzt werden; indifferente Farbstoffe, die den Harzen einverleibt werden, dienen zur Färbung. Erfordernis für einen guten Siegellack ist, daß er hohe Sommertemperaturen verträgt, ohne zu erweichen und daß er beim Brennen ohne Rauchentwicklung schmilzt, ohne dabei dünnflüssig zu werden und zu tropfen.

Von Harzen sind es hauptsächlich gut gebleichter Schellack und Terpentin und für feinere Sorten auch noch Benzoë, Sandarak, Mastix, Elemi, Kolophonium, die bei der Herstellung Verwendung finden. Aetherische Oele, Perubalsam und auch Benzoë dienen als Parfüm, um beim Brennen den unangenehmen Geruch zu beseitigen. Als Farbzusätze benutzt man für Rot: Zinnober, Mennige, Eisenrot (Caput mortuum), Krapplack; für Gelb vornehmlich das Chromgelb und den Ocker; grünen Siegellack erhält man durch Zusatz von grünem Ultramarin zu der Harzmischung. Für die Blaufärbung benutzt man Ultramarin und Berlinerblau. Zur Weißfärbung dient: Gips, Kreide, Magnesiumkarbonat, Bariumsulfat (Permanentweiß) und Wismutweiß (basisches Wismutnitrat). Zur Herstellung schwarzen Siegellackes verwendet man: Lampenkienruß u. dgl. Auch Bronzepulver finden bei Luxussiegellacken Anwendung.



Es existieren eine Anzahl von Rezepten für die Herstellung der verschiedenen Siegellacke. Im folgenden soll ein Ueberblick über eine Reihe dieser, insbesondere aber über sämtliche in der Patentliteratur beschriebenen Methoden gegeben werden.

Nach R. Wagner werden zur Herstellung eines feinen roten Siegellackes 550 Teile Schellack, 740 Terpentin, 300 Kreide oder Magnesia, 200 Gips oder Zinkweiß und 130 Zinnober zusammengeschmolzen; für einen sehr feinen roten Siegellack nimmt man 760 Teile Schellack, 410 Terpentin, 320 Permanentweiß, 450 Zinnober und 40 Terpentinöl. Bei der Darstellung gewöhnlichen roten Siegellackes verarbeitet man 620 Teile Schellack, 520 Terpentin, 320 Fichtenharz, 300 Permanentweiß, 200 Zinnober.

Packlack bereitet man aus 2000 Teilen Kolophonium, 1000 Fichtenharz, 500 Terpentin, 750 Kreide und 30 Terpentinöl; zur Rotfärbung setzt man Mennige oder Colcothar und zur Braunfärbung Umbra hinzu.

Gelben Siegellack stellt man aus Schellack, Terpentin, Fichtenharz und Magnesia her, denen zur Färbung bei feinen Siegellacken Chromgelb, bei gewöhnlichen Siegellacken Mineralgelb zugesetzt wird. Aus denselben Materialien bereitet man den grünen Siegellack, in dem lediglich an Stelle des Chromgelb ein Gemisch desselben mit Berlinerblau bezw. an Stelle des Mineralgelb ein Gemisch desselben mit Bergblau verwendet wird; gegebenenfalls wählt man namentlich bei feinen Siegellacken grünes Ultramarin als Farbmaterial.

Schwarzen Siegellack erhält man nach R. Wagner durch Zusammenschmelzen von 480 Teilen Schellack, 520 Terpentin, 460 Fichtenharz, 280 Kreide, 80 Kienruß oder feinere Sorten aus 680 Teilen Schellack, 360 Terpentin, 330 Fichtenharz, 150 Kreide, 320 Beinschwarz, 200 Pechasphalt.

Albin Karg in Marienthal, Bez. Zwickau, schlägt als Ersatz für die bei der Herstellung schwarzen Siegellackes benutzten teuren Stoffe, wie Schellack, Harz, Terpentin, Rebenschwarz etc. in der Patentschrift 122387 Kl. 22h Steinkohlenpech, Trinidad Goudron und Holzzement (Mischung von destilliertem Steinkohlenteer, Schwefel und Kreide) vor. Zu dem Zwecke wird zerkleinertem Trinidad Goudron in durch Erhitzen verflüssigtem Steinkohlenpech aufgelöst und der geschmolzenen Masse der in einem besonderen Gefässe verflüssigte Holzzement unter beständigem Umrühren zugesetzt. Zur Beseitigung des lästigen Teergeruches beim Verbrauch der Masse wird eine geringe Menge Nitrobenzol beigemischt.

Um Siegelungen zu erzeugen, die weder brechen noch abspringen, erzeugen H. Bergmeister und Dr. Ferd. Schaar in Graz, Steiermark gemäß D. R.-P. 210065 Kl. 22 (vgl. auch österreichische Patentschrift 38810 und französische Patentschrift 391121) einen nach der Verwendung dauernd elastisch und biegsam bleibenden Siegellack, indem sie 100 Teile Guttapercha mit 12,5 Teilen Schellack und 25 Teilen der im Handel erhältlichen Lösung von Kautschuk in Benzin in einem Wasserbade bei einer Temperatur von 100° C gründlich durchkneten, worauf dann in üblicher Weise der Farbenzusatz, die Formgebung und die Fertigstellung erfolgt.

George Mc Kay in Smyrna, Delaware, V. St. A., stellt nach der amerikanischen Patentschrift 643251 eine Siegelmasse her, indem er in dünnflüssigen Schwefel allmählich und unter Umrühren Ziegelmehl einträgt, wodurch die Masse fester wird; die Masse wird durch Temperatursteigerung wieder dünnflüssig gemacht und unter Rühren Sand zugesetzt; nach abermaligem Verflüssigen der verdickten Masse wird zuvor schmelzflüssig gemachtes Zinn, Blei oder Wismut und schließlich Borax zugesetzt.

Um einen dem jeweiligen Bedürfnis entsprechenden Siegellack herzustellen, schlägt Philipp Steer Watkins und Percival John Nunn in London, E. C. in der britischen Patentschrift 15180 v. J. 1897 vor, die zur Siegellackfabrikation nötigen festen Stoffe zu zerkleinern und zu einem Pulver zu zerreiben und die pulverisierten Stoffe je nach dem Verwendungszweck zu mischen und in dieser Form zum Siegeln zu benutzen, beispielsweise mischt man 6 Teile feinpulverigen gewöhnlichen Harz und einen Teil pulverisierten Schellack, setzt 6 Teile Baryt und 2 Teile Venetianisches Rot hinzu und vermischt das Ganze sorgfältigst miteinander; das Pulvergemisch ist dann zum unmittelbaren Siegelgebrauch fertig.

Joseph Bensen Beare in Peckham Rye, London, will gemäß britischer Patentschrift 12335 v. J. 1895 verhüten, daß man von dem Siegel einen Abdruck nehmen kann, um diesen nach Zerstörung des Siegels durch Abbrechen etc. zur Herstellung eines Duplikates zu benützen. Zu dem Zwecke verwendet man zwei Substanzen, die jede für sich den Siegellack nicht angreifen, beim Vermischen aber eine Markierung infolge eintretender Färbung hervorgerufen; setzt man nun die eine z. B. Kupfersulfat oder Eisensulfat der Siegellackmasse bei der Bereitung oder während des Siegelns zu und bestreicht nachher die Oberfläche des Siegels mit einer Ammoniak- bezw. Ferrocyankalilösung, so zeigt das Nichtauftreten einer Blaufärbung an, daß das seinerzeit aufgedrückte Siegel entfernt worden ist.

Die gewöhnlichen Harze sind in Alkohol löslich, daher sind daraus bereitete Siegellacke zum Verschluß von alkoholische Flüssigkeiten enthaltenden Flaschen nicht verwendbar. Dr. G. Gottwald und Dr. S. Gabriel in Breslau schlagen daher im D. R.-P. 46172 Kl. 22 zur Herstellung eines gegen Alkohol u. dgl. indifferenten Siegellackes vor, in ein geschmolzenes Gemenge von 5 Teilen Bienenwachs, 1 Teil Carnaubawachs und 1 Teil Paraffin ein Gemenge von 5 Teilen Mennige und 2 Teilen Schlemmkreide allmählich einzutragen. Unter stetigem Umrühren wird die Hitze langsam gesteigert, bis die Masse anfängt, dickflüssig zu werden und dem Entweichen der lebhaft sich entwickelnden Gasblasen einen gewissen Widerstand entgegenzusetzen. Die schokoladenbraune Schmelze wird zur Entfernung noch zurückgehaltener Gasblasen auf Porzellanplatten ausgegossen, nach dem Erstarren umgeschmolzen und in Formen gegossen.

Gleichfalls in alkoholischen Flüssigkeiten unlösliche Siegellacke will Karl Prusse in Lodz (Rußland) nach den Angaben der Patentschrift 114530 Kl. 22h (vgl. auch österreichische Patentschrift 4921) herstellen. Er verwendet zu dem Zweck an Stelle der Harze die im Alkohol und Wasser unlöslichen harzsauren Salze der Erdalkali- u Schwermetalle; besonders empfiehlt er die Benutzung des abietinsauren Kalkes; setzt man z. B. trockenes Kalkhydratpulver (3—4 g) dem geschmolzenen Kolophonium (23—32 g) hinzu, so entsteht unter Aufschäumen und Entweichen von Wasser die Bildung von abietinsaurem Kalk ein. Um diesem die erforderliche Konsistenz zu geben, setzt man demselben in geschmolzenem Zustand (bei etwa 160° C) etwas Solaröl, das sind die alkoholunlöslichen Kohlenwasserstoffe des Erdöls, zu. Unter Umrühren werden dann noch die üblichen Füll- und Farbstoffe (Kreide, Magnesit, Zinkweiß, Ocker, alkoholunlösliche Farbstoffe etc.) zugegeben; zur event. Herabsetzung des Schmelzpunktes der Masse setzt man etwas Oelsäure oder ölsaure Salze zu (vgl. auch die denselben Ge-



genstand betreffende britische Patentschrift 12 176 v. J. 1899 und amerikanische Patentschrift 666046 von Woldemar Ellram in Sineferopol, Rußland).

Einen gegen Frucht- und Pflanzensäuren, sowie gegen Salzwasser widerstandsfähigen Siegellack gewinnt Henry Alb. Hughes in Philadelphia, Pennsylvanien, V. St. A. nach der amerikanischen Patenschrift 664752, indem er in geschmolzenes Handelsparaffin bei 50—60°C Dammar- oder Kopalharz einträgt und darauf die Temperatur auf 150° C steigert, bis der Harz geschmolzen ist. Sobald das Gemisch völlig flüssig geworden ist, gibt man Oel oder Fett (tierischer oder pflanzlicher Herkunft) z. B. Schmalzöl, zu. Die Masse ist dann gebrauchsfertig; gegebenenfalls kann man auch das Oel oder Fett vor dem Harzzusatz mit dem Paraffin vermischen.

Um durchscheinenden Siegellack zu erhalten, muß man sorgfältig gebleichten Schellack mit sehr dickflüssigem, hellfarbigen Terpentin und einer ausreichenden Menge Mastix versetzen; diesen Grundmassen werden Kreide, Zinkweiß oder Permanentweiß zugesetzt. Durch Zusatz von feingeriebenem (unechten) Blattgold oder Blattsilber erhält man Gold- bzw. Silbersiegellack.

Schließlich seien noch eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Stangensiegellack erwähnt, bei denen die Siegellackmasse einen besonders präparierten Docht umgibt, so daß ein besonderes Licht oder Feuer zum Abbrennen des Lackes nicht erforderlich wird.

So bettet man nach britischer Patentschrift 9305 v. J. 1893 (Selby Jackson in Kalkutta, Britisch-Indien) in eine aus indischem Schellack, Harz, Bienenwachs, Terpentin und Farbstoffen bestehende Masse einen oder mehrere Dochte ein, die zuvor in eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure getaucht, getrocknet und mit Bienenwachs o. dgl. getränkt sind.

Nicht direkt imprägnierte, gedrehte Dochte, sondern lose gedrehte Dochte, die von der Siegellackmasse durchtränkt werden, wendet man zu demselben Zwecke nach britischer Patentschrift 13027 v. J. 1893 von Georg Kreßel in Bregenz, Oesterreich, an; z. B. werden 6 kg gereinigtes weißes Venetianisches Terpentin mit 5 kg Schellack, der von Fettsäuren befreit ist und mit 50 g Kampheröl, zu dem 10—20 g einer giftfreien alkoholischen Farblösung zugesetzt sind, verschmolzen. Die schmelzflüssige Masse läßt man um einen aus lose gewebten Baumwollfäden bestehenden Docht herumfließen.

Einen mit Paraffin imprägnierten oder umkleideten Docht aus Faserstoffen bringt man nach britischer Patentschrift 15689 v. J. 1896 (Jacob William Steiger in Whitewater, Kansas, V. St. A.) in die schmelzflüssige Siegellackmasse ein.

Auf wesentlich gleicher Grundlage beruht das in der britischen Patentschrift 2122 v. J. 1902 von Benjamin Adriance in Brooklyn, New-York, V. St. A., beschriebene Verfahren zur Herstellung einer mit Docht versehenen Siegellackstange.

Gleichfalls einen Baumwolldocht zur Unterhaltung der Flamme während des Abbrennens ordnet Mrs. Annie Howells in Blackpool, Lancaster, im Innern der Siegellackmasse an und imprägniert diesen Docht mit Talg (vgl. britische Patentschrift 4664 v. J. 1908.) Die Bereitung der Siegellackmasse und das Einbringen des imprägnierten Dochtes in diese Masse geschieht in üblicher Weise.

Referate.

C. Schwalbe: Ueber mercerisierte Zellulose. (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1911, S. 151.)

Verfasser wendet sich gegen die Angaben von Miller, welcher in den Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1910 S. 3430 behauptet, zuerst den Beweis erbracht zu haben, daß mercerisierte Zellulose nicht mehr Wasser enthält als nicht mercerisierte. Außer Schwalbe haben Ost und Westhoff nachgewiesen, daß mercerisierte Zellulose dieselbe Zusammensetzung hat wie gewöhnliche Zellulose. P.

C. F. Croß: Ueber mercerisierte Zellulose. (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1911, S. 153.)

Verfasser wendet sich gegen die Veröffentlichung von Miller in den Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 1910, S. 3430, welcher behauptet, daß die Mercerisation der Zellulose keine Veränderung im Gewicht des Materials zur Folge hat und von keiner Hydratation begleitet sein kann. Nach den Untersuchungen von Croß und Bevan erfährt die Zellulose bei der Mercerisation eine Zunahme ihres Gewichts. Im Gegensatz zu Ost und Westhoff, welche fanden, daß beim Erhitzen auf 125° C. auch die mercerisierte Zellulose die empirische Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)n$ aufweist, behauptet Croß, daß die Hydrate der Zellulose, die zwischen 0° und 50° C. existenzfähig sind, ebenfalls gut charakterisierte Verbindungen darstellen. P.

O. Miller: Zur Mercerisation der Zellulose. (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1911, S. 728.)

Verfasser hat zu seinen Versuchen durch Kochen mit einprozentiger Natronlauge gereinigtes Baumwollgewebe verwendet. Dadurch wird der Einwand von Croß, daß bei der Mercerisation durch natronlösliche β-Zellulose Verluste entstehen, hinfällig. Verfasser hat auch nach der Mercerisation die in der Lauge und in dem Waschwasser enthaltenen schwebenden Faserteilchen bestimmt und gefunden, daß die Mercerisation der Baumwolle nicht nur ohne Gewichtszunahme vor sich geht, sondern daß auch keine merkbare Zersetzung der Zellulose stattfindet. P.

Schewelin: Ueber Kotonisieren und Veredeln der Flachsfasern. (Chem. Ztg. 1911, S. 268).

Das Kotonisieren, das heißt das Zerteilen in einzelne baumwollähnliche Fasern, erfolgt nach dem patentierten Verfahren des Verfassers. Der von Schäben befreite Flachsabfall wird einem Kochprozeß mit Aetznatron unter Zusatz von Naphthaprodukten unterworfen und darauf mit Alkohol behandelt. Letzterer löst die Pektinstoffe. Das Material wird, wenn nötig, noch einem Bleichprozeß unterworfen. P.

H. Ost, F. Westhoff und L. Gessner: Zellstoffviskose und Stärkeviskose. (Liebig's Annalen 1911, S. 340.)

Zur Herstellung von Zellstoffviskose sind auf 1 Mol. Zellulose $C_6H_{10}O_5$ wenigstens 2 Mol. Aetznatron und 1 Mol. Schwefelkohlenstoff erforderlich. Die Lösung enthält ein Xanthogenat $CS<^{SNa}_{OZ}$, mit dem Zelluloserest Z, bezw. dessen Alkaliverbindung NaS—CS—OZ—ONa. Beim Stehen unterliegt die Viskose einem Reifungsprozeß; sie wird dünner; der einfache C_6-Zelluloserest geht in den C_{12}- und zuletzt in den C_{24}-Rest über, bis schließlich eine Ausscheidung von Zellulose erfolgt. Verfasser haben zur Erläuterung dieses Reifungsprozesses die Stärkeviskose herangezogen. 10 g Kartoffelstärke werden in einer Stöpselflasche mit 20—25 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt und unter Umschwenken 2 Mol. Aetznatron als 10- bis 20%ige Lauge hinzugegeben. Nach einigen Stunden entsteht ein gelbes fadenziehendes Xanthogenat, welches beim Durchkneten mit kaltem Wasser sich zu einer viskosen Flüssigkeit auflöst. Beim Stehen wird die Stärkeviskose dünner, aber auch nach Monaten tritt kein Koagulieren ein. Wird die viskose Lösung in dünnem Strahl unter Umrühren in viel kalten Alkohol eingetropft, so scheidet sich das Xanthogenat aus.

Durch das wiederholte Lösen und Ausfällen erleidet das Xanthogenat aus junger Stärkeviskose hydrolytische Zersetzungen, so daß eine feste Substanz von konstanter Zusammensetzung nicht herstellbar ist.

Beim Reifen weicht die Stärkeviskose wesentlich von der Zellstoffviskose ab. Während letztere nach 4—6 Tagen bei Zimmertemperatur koaguliert, wird die Stärkeviskose immer dünnflüssiger und koaguliert auch nach Monaten nicht. Es finden ähnliche hydrolytische Vorgänge statt wie beim wiederholten Lösen und Ausfällen junger Viskose, doch geht die Hydrolyse weiter. Die hydrolytische Zersetzung ist nicht die Ursache der Abnahme der Viskosität beim Reifen. Das Dünnerwerden der Viskose ist vielmehr eine Folge der Einwirkung des Aetznatrons auf die Stärke; es muß angenommen werden, daß durch die Wirkung des Aetznatrons das große Stärkemolekül $(C_6H_{10}O_5)n$ eine Veränderung erlitten hat, welche durch die üblichen Reaktionen nicht nachweisbar ist.

Zur Herstellung von Zellstoffviskose haben Verfasser 5 g Verbandwatte mit 17,7%iger Natronlauge getränkt, nach einigen Stunden auf 20 bis 21 g Gewicht abgepreßt, so daß auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ etwa 2,5 Mol. NaOH verbleiben, die Alkalizellulose in einer



Stöpselflasche mit 3 ccm Schwefelkohlenstoff übergossen und bei Zimmertemperatur hingestellt. Nach 8 bis 10 Stunden wird in einer Reibschale mit viel Wasser oder Natronlauge verrührt, wobei das Xanthogenat klar in Lösung geht. Die sehr zähflüssige Lösung hält sich ohne überschüssiges Aetznatron bei Zimmertemperatur nur 4 bis 6 Tage. Bei längerem Stehen wird sie unter Abscheidung von Zellulosegallerte fest. Mit freiem Aetznatron (auf 2 g Zellulose 6—9 g freies NaOH in 100 ccm) ist die Lösung dünnflüssiger und bedeutend haltbarer (3 Monate). Primär scheint wie bei der Stärkeviskose ein Natriumxanthogenat von der Zusammensetzung

$$(C_6H_9O_4(ONa) \cdot OCS_2Na)_m$$

zu entstehen. Es erleidet aber beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol weitergehende Hydrolyse als das Stärkexanthogenat. Beim Reifen der rohen Zellstoffviskose nimmt die anfangs sehr große Zähflüssigkeit stark ab, steigt dann aber wieder an. Die anfängliche Abnahme der Viskosität, welche bei Viskosen aus jungen Alkalizellulosen am stärksten ist, rührt von der Einwirkung des Aetznatrons auf die Zellulose her, wie bei der Stärkeviskose. Das spätere Wiederansteigen der Viskosität hat seine Ursache in der allmählichen kolloiden Abscheidung freier Zellulose. Durch die Wirkung des Alkalis findet eine Verkleinerung des ursprünglichen Zellulosemoleküls $(C_6H_{10}O_5)_m$ statt, die mit der Bereitung der Natronzellulose beginnt, in der Viskose fortschreitet und die Ursache des Dünnerwerdens der Viskoselösung ist ganz wie bei Stärkeviskose.

Mit der aus alter Alkalizellulose abgeschiedenen Zellulose ist die aus alter Viskose regenerierte identisch. Beide geben bei 120 bis 125° C. hygroskopisches Wasser ab und haben dann die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$. Mercerisierte, nur kurze Zeit mit starker Natronlauge behandelte Zellulose besitzt größere Reaktionsfähigkeit, vielleicht infolge ihrer starken Quellung. Unterliegt sie aber länger der Einwirkung starker Natronlauge als Alkalizellulose oder in der Viskoselösung, so hat sie an Reaktionsfähigkeit erheblich verloren und liefert viel dünnflüssigere Xanthogenatlösungen als frische Zellulose. Durch Alkalien erleiden Stärke und Zellulose eine allmähliche Molekülverkleinerung. P.

Bücher-Besprechungen.

J. G. Beltzer et Jules Persoz: Les Matières Cellulosiques. Verlag von Ch. Béranger, Paris.

Der erste Teil des Buches ist von Beltzer verfaßt; er beschreibt die Zellulosen, ihre Verbindungen und die daraus hergestellten Kunstprodukte. Die Zellulosen teilt Beltzer in zwei Gruppen: Einfache Zellulosen und zusammengesetzte Zellulosen; zur ersten Gruppe gehören die normalen Zellulosen, die Hydrozellulosen, die Oxyzellulosen und die Hemizellulosen, zu welchen er auch die tierischen Zellulosen rechnet; zu der zweiten Gruppe, den zusammengesetzten Zellulosen, gehören die Lignozellulosen, die Pektozellulosen und die Adipozellulosen (Kork, Oberhaut von Blättern und Stengeln). Beltzer beschreibt bei den normalen Zellulosen die Baumwolle, ihre Untersuchung, die Einwirkung von Wärme, Wasser bei verschiedenen Temperaturen, fixen Alkalien auf Zellulose und die erhaltenen Produkte, die Mercerisation, die Viskose, Kunstseide aus Viskose, die bei der Einwirkung von Ammoniak, Metalloxyden in ammoniakalischer Lösung und von Säuren auf Zellulose erhaltenen Erzeugnisse. Dann kommen die Hydrozellulosen, Nitrozellulosen, Nitrozelluloseseide, Zelluloid, die Essigsäure-, Ameisensäure-, Benzoësäureester und die Oxydationsprodukte der Zellulose. Die einzelnen Abschnitte sind nach den verschiedenen Stoffen geordnet, deren Einwirkung auf die Zellulose beschrieben wird. — In der zweiten Gruppe sind bei den Lignozellulosen die Jute, das Holz und das Stroh, bei den Pektozellulosen die Fasern von Flachs, Hanf, Chinagras, die schleimartigen und gallertartigen Substanzen der Quitte, Flechten, Algen und gewisser Hülsenfrüchte aufgeführt. Es sind eine große Anzahl von Stoffen herangezogen, welche die Zellulose verändern oder mit derselben Verbindungen eingehen können, die Eigenschaften der Reaktionsprodukte und die Untersuchungsmethoden sind unter Benutzung der neuesten Literatur angegeben.

Der zweite Teil des Buches ist von J. Persoz bearbeitet. Er enthält die Beschreibung des Papierstoffes aus Holz, Stroh, deren Untersuchung und die verschiedenen Untersuchungsmethoden des Papiers, die Leimung und die Bestimmung der verschiedenen Fasern des Papiers und der darin enthaltenen Stoffe, die Untersuchung von Löschpapier und Filtrierpapier.

Das Buch ist sehr geeignet, um sich rasch über die Eigenschaften und Untersuchungsmethoden der verschiedenen Zellulosen und Papierarten zu orientieren und ist für den Fachmann ein wertvolles Nachschlagewerk über die Zelluloseliteratur. Piest.

*) Es sei auch auf ein großes zweibändiges Werk von Francis J. G. Belzer über technische Chemie hingewiesen (La chimie industrielle moderne), das in der Librairie de la Société d'Editions techniques erschienen ist. Band I behandelt die Metalloide, Band II die Metalle und die organische Chemie.

Führer durch das Patentwesen aller Länder der Erde. — Nachweis über die formellen und rechtlichen Anforderungen der Patentgesetze aller Länder, zum Gebrauch für Patentanwälte und Industrielle. — Bearbeitet von Patentanwälten und Fachleuten des In- und Auslandes. — Verlag von Kanter & Mohr in Berlin-Schöneberg. — Preis geb. 14 Mk.

In dem handlichen und gut ausgestatteten Buche werden einzeln für jeden Staat folgende Fragen beantwortet: Welche Verträge bestehen mit anderen Staaten? Was für Patente werden erteilt? Wer kann ein Patent nachsuchen? Was ist patentfähig? Besteht Vertreterzwang? Welche Unterlagen sind erforderlich? Findet eine Prüfung der Erfindung statt? Wann gilt die Erfindung als neu? Wie ist der Geschäftsgang bei der Patentbehörde? Sind Einsprüche zulässig? Kann eine Beschwerde gegen die Zurückweisung der Anmeldung erhoben werden? Dauer des Patentes? Welche Gebühren sind bei der Anmeldung zu entrichten? Welche Taxen sind für Aufrechterhaltung des Patentes zu entrichten? Wie sind die Termine für die Taxzahlungen? Erfolgt eine Rückerstattung der amtlichen Gebühren? Erfolgt eine Stundung der amtlichen Gebühren? Sind Nichtigkeits- und Zurücknahme-Anträge zulässig, event. Gründe eines solchen Antrags? Patentverletzung. Werden Patentschriften ausgegeben? In welchem Umfange muß der Erfindungsgegenstand ausgeführt werden? Besteht ein Lizenzzwang? Welche gesetzlichen Mittel stehen bei Patentverletzung zur Verfügung? Können die Rechte aus dem Patent übertragen werden? — Vorstehende Fragen sind in möglichster Kürze und Uebersichtlichkeit mit Angabe der zugrunde liegenden Patentgesetze für folgende Staaten beantwortet: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Großbritannien, Italien, Luxemburg, Norwegen, Oesterreich, Portugal, Rumänien, Rußland, Schweden, Schweiz, Spanien, Türkei, Ungarn. — Argentinien, Bolivia, Brasilien, Chile, Kanada, Mexiko, Peru, Uruguay, Vereinigte Staaten von Nordamerika, sowie einige andere kleinere Staaten in Zentral- und Südamerika. — Ceylon, Indien, Japan. — Kapkolonie, Rhodesia, Transvaal und einige andere Staaten in Afrika. — Australischer Staatenbund, Neu-Seeland. — Ferner sind im Wortlaut mitgeteilt: Das Patentgesetz der Niederlande, das deutsche Patentgesetz vom 7. IV. 1891 mit Ausführungsgesetz vom 11. VII. 1891 nnd Verordnung betr. Berufung zum Reichsgericht vom 6. XII. 1891, sowie Anmelde-Bestimmungen des Patentamtes vom 22. XI. 1898. Weiterhin folgen: Die internationale Uebereinkunft zum Schutze des gewerblichen Eigentums vom 20. III. 1883 (14. XII. 1900), das Gesetz betr. den Schutz von Gebrauchsmustern vom 1. VI. 1891 und zum Schutz der Warenzeichen vom 12. V. 1894. Recht zweckmäßig ist eine Liste der ausländischen Konsulate in Deutschland, sowie besonders auch Schemas der Formulare für Anmeldungen und Vollmachten. Das Buch kann empfohlen werden. -s.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. Patent 240751 vom 4. VII. 1908. Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen. Für die Herstellung von künstlicher Seide werden in der Technik hauptsächlich Lösungen von Zellulose, Nitrozellulose oder Azetylzellulose und nach der britischen Patentschrift 19107 vom Jahre 1906 außerdem gemischte Zelluloseester, insbesondere azetylierte Nitrozellulose benutzt. Die aus Zellulose und aus Nitrozellulose gewonnene Kunstseide färbt sich vorzüglich an, verliert jedoch in nassem Zustand sehr viel an Zugfestigkeit. Im Gegensatz hierzu nimmt Azetatseide Farbstoff nicht ohne weiteres an, sie ist aber gegen Nässe ganz unempfindlich. Es war nun von Interesse, gemischte Kunstfäden herzustellen, die die Vorzüge der beiden Kunstseidenarten zum Teil auf sich vereinigen mußten, ein Gedanke, der auch dem Verfahren des britischen Patents 19107/1906 zugrunde liegt. Dazu erschien es als das Nächstliegende, von Lösungen auszugehen, die Nitro- und Azetylzellulose gleichzeitig enthalten. Es hat sich nun herausgestellt, daß man derartige Lösungen auf einfache und billige Weise erhalten kann, wenn man etwa 6 Teile Nitrozellulose und 2 Teile Azetytzellulose in 27 Teilen Azeton und 16 Teilen Azetylentetrachlorid auflöst. Ueberraschender Weise erhält man nämlich mit Hilfe dieser Lösungsmittel, auch aus solchen Azetylzellulosen, die in Azeton unlöslich sind und trotzdem Azetylentetrachlorid für sich allein Nitrozellulose nicht zu lösen vermag, eine durchaus homogene Flüssigkeit, aus der Kunstfäden und besonders Films hergestellt werden können, die nach der Denitrierung unmittelbar Farbstoff aufnehmen, in ihrem Aeußern von dem ursprünglichen Material nicht zu unterscheiden sind und wegen ihrer geringen Entflammbarkeit sich hervorragend als Ersatz für Zelluloidfilms in der Photographie u. dgl. eignen. Wendet man Lösungen mit steigendem Gehalt von Azetylzellulose an, so erhält man Produkte von so beträchtich verminderter Entflammbarkeit, daß die Denitrierung unterbleiben kann. S.

D. R. Patent 240846 vom 26. IX. 1908. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Zellulosefäden, Films und dgl. aus Zellulose durch Einspritzen von Viskose in ein Mineralsäurebad. Es ist bekannt, daß beim Einpressen von geeigneter



Viskoselösung in reine Schwefelsäure zwar Fadenbildung eintritt, die Fäden aber wertlos sind, weil der sich abscheidende Schwefel den Faden trübe und unansehnlich macht und er es auch bleibt, wenn man ihn mit schwefellösenden Mitteln behandelt. Die Patentschrift 187 947 brachte dann die Erkenntnis, daß die Trübung des Fadens abnimmt in dem Maße, als das Schwefelsäurebad an Salzgehalt zunimmt. Es tritt somit gleichzeitig eine Aussalzung und eine Zersetzung ein, ohne daß der genauere Mechannismus der Reaktion ersichtlich wäre, jedenfalls aber so, daß die Zersetzung in unschädlicher Weise erfolgt. Immerhin entspricht auch dieser Faden noch nicht den höchsten Anforderungen an Glanz. Es mag dies daran liegen, daß noch eine gewisse Oxydation des Schwefelwasserstoffes an der Luft stattfindet. Es hat sich nun gezeigt, daß ein technisch ungemein wertvolles, außerordentlich glänzendes Produkt erhalten wird, wenn man dem sauren Salzbade eine organische Substanz zusetzt, die geeignet ist, die Oxydation des entweichenden Schwefelwasserstoffes in irgendeiner Weise zu verhindern. Als solche Substanzen sind in erster Linie zu nennen die reduzierend wirkende Glukose, ferner aber auch Glyzerin und andere mehrwertige Alkohole, auch Fettsäuren. Da diese Substanzen ebenfalls fällend, nicht aber direkt zersetzend auf die Viskose wirken, also ähnliche Funktionen haben wie die Salze, so kann bei Verwendung dieser Substanzen der sonst nötige hohe Salzgehalt der Bäder entsprechend herabgesetzt werden. Es wird dadurch auch das lästige und zu mancherlei Unzuträglichkeiten Anlaß gebende Auskristallisieren des Salzes vermieden. Als Sulfat kann vorteilhaft Ammoniumsulfat, in gewissen Fällen auch Magnesiumsulfat als mitaussalzender Körper in Anwendung gebracht werden. Beispiele: I. 8 H_2SO_4, 7,5 Glukose, 17,5 Ammonsulfat, 100 Wasser. II. 8 H_2SO_4, 7½ Glukose, 6 $MgSO_4$. S.

Schweizer. Patent 51 246. Ph. Friedrich in Halensee bei Berlin. Verfahren zur Herstellung einer Kupferoxydammoniakzelluloselösung. Das Verfahren beruht darauf, daß man aus einer Kupfersulfatlösung durch Zusatz einer Base und eines Bikarbonats Kupferoxydhydrat fällt und zu diesem dann Zellulose und Ammoniak zufügt. Eine künstliche Herabsetzung der Temperatur macht sich bei diesem Verfahren weder bei der Fällung des Kupferoxydhydrates noch bei der Auflösung der Zellulose nötig. Hierin und in der bedeutenden Ersparnis an Ammoniak, welches wegen der Flüchtigkeit bei der Fabrikation von künstlichen Fäden mittels Fällaugen zum größten Teil verloren geht, besteht ein großer technischer Fortschritt. Es werden z. B. 370 g zermahlenes Kupfersulfat ($CuSO_4 + 5\ H_2O$) in 2 Liter Wasser gelöst. Darauf nimmt man 175 ccm Natronlauge 40° B. und setzt hiervon 130 ccm, mit 1500 ccm Wasser verdünnt, dem Sulfat zu. Darauf werden 25 g in Wasser gelöstes Natriumbikarbonat und dann der Rest der Natronlauge hinzugegeben. Nun trennt man die Flüssigkeit von dem entstandenen Kupferoxydhydratniederschlag und setzt, um dieses leichter durch Auspressen erreichen zu können, 200 g feinzerschnittene Zellulose hinzu. Die möglichst trocken abgepreßte Masse verarbeitet man nun mit 600 ccm Ammoniak vom spez. Gew. 0,88 (173 g NH_3 im Liter) zu einem homogenen Brei und setzt dann zur Bindung von etwa gebildetem Natriumkarbonat und basischem Kupfersulfat noch 48 ccm Natronlauge hinzu, wobei sofort völlige Auflösung eintritt. Auf diese Weise erhält man mit Leichtigkeit 15%ige Spinnlösungen, welche sich besonders gut zur Fabrikation von Kunstfäden u. dgl. eignen, da die Lösungen infolge des niedrigen Ammoniak- und des hohen Zellulosegehalts ausserordentlich viskos und fadenziehend sind und schon mit bedeutend schwächeren Fällbädern als andere Lösungen Gebilde in direkter Ausfällung ergeben. S.

Britisches Patent 19166 A. D. 1910. Julius Hübner in Cheadle Hulme. Verfahren zum Appretieren von künstlicher Seide. Alle bisher bekannten Verfahren zum Fertigmachen künstlicher Seide, die bezwecken, dem Produkt das Gefühl und die Elastizität der Naturseide zu geben, trocknen unter Spannung. Sie geben aber ein nur teilweise befriedigendes Resultat. Das vorliegende Verfahren schlägt den Weg ein, den Wassergehalt der Faser zu erhöhen. Die Fäden oder Garne aus künstlicher Seide werden zu diesem Zwecke mit einer hygroskopischen Substanz behandelt und dann nicht gewaschen. Die Fäden usw. werden in der üblichen Weise hergestellt und gewaschen, dann werden sie durch ein lauwarmes Bad von Marseillerseife genommen oder mit Türkischrotöl oder dergl. behandelt. Sie gelangen dann für etwa 5 Minuten in ein Bad, welches etwa 1 Prozent oder mehr Glyzerin, Glukose oder dergl. enthält und mit Essigsäure, Weinsäure oder dergl. angesäuert ist. Die Seide wird dann ausgerungen oder abgeschleudert, aber nicht gewaschen. Man kann auch das Bad mit dem hygroskopischen Stoff unangesäuert verwenden und mit Essigsäure, Weinsäure oder dergl. nachbehandeln. Dann wird bei niedriger Temperatur getrocknet. Das Glyzerin oder die Glukose hindern die Faser am Schrumpfen während des Trocknens. Das Produkt ist weich und seidenartig im Gefühl und Aussehen. S.

Britisches Patent 30 306 A. D. 1910. G. Guadagni in Pavia. Verbesserung an Spinnöffnungen für Maschinen zur Herstellung künstlicher Seide. Die Erfindung bezieht sich auf Spinnköpfe, bei denen eine Mehrzahl von Spinnöffnungen in einer gemeinsamen Scheibe angeordnet ist. Bei den bekannten Einrichtungen dieser Art kann bisher nur ein Faden mit stets derselben Anzahl von Einzelfäden hergestellt werden. Außerdem brechen da leicht die Kapillaren oder verstopfen sich und dann muß der ganze Spinnkopf ausgewechselt werden. Bei der vorliegenden Einrichtung befinden sich die Spinnöffnungen in einem auswechselbaren Stück, jede Spinnröhre ist von der anderen unabhängig und leicht auszuwechseln, auch können undurchbohrte Stücke eingesetzt und so die Zahl der Einzelfäden verringert werden. Träger der Spinnöffnungen ist eine eiserne oder aus anderem geeigneten Material bestehende Scheibe, die mit der nötigen Anzahl von Löchern versehen ist. Die Löcher haben einen Durchmesser von etwa 4 mm. Auf diese Scheibe wird Gummi aufvulkanisiert in der Weise, daß an den Stellen, wo die Löcher der Scheibe sind, der Gummibelag am oberen Teile trichterförmig gestaltet ist. In diese Löcher werden nun die gläsernen Spinnröhrchen gesteckt, die nach oben gleichfalls trichterförmig erweitert sind. Sie sitzen in der trichterförmigen Erweiterung des Gummibelages sehr dicht. Die Scheibe mit den Röhrchen wird dann in eine Fassung gesetzt, die auf die Zuführungsröhre für die Spinnflüssigkeit aufgeschraubt werden kann. Als Vorteile der neuen Einrichtung werden hervorgehoben Unzerbrechlichkeit, geringe Raumbeanspruchung, Widerstandsfähigkeit gegen hohen Druck und die Möglichkeit, Fäden von beliebiger Dicke herzustellen S.

Britisches Patent 406 A. D. 1911. Samuel Courtauld and Compagnie Ltd. in London und S. S. Napper in Coventry. Verbesserungen in der Herstellung von Fäden, Bändern oder Films aus Zellulose. Zum Fällen von Viskose hat man bisher eine wässerige Lösung von Ammoniumsulfat benutzt, welches das Xanthat fällt, oder man hat Bäder angewendet, die aus der Viskose Zellulosehydrat regenerieren. Solche Bäder bestanden aus verdünnter Schwefelsäure allein oder in Verbindung mit schwefelsauren Salzen, Glukose oder dergl. Bäder der zuletzt genannten Art werden gemäß der vorliegenden Erfindung dahin abgeändert, daß ihnen eine geringe Menge eines Zinksalzes, besonders Zinksulfat oder Zink oder einer Zinkverbindung, die mit der Säure des Bades ein Zinksalz, liefert zugesetzt wird. Als Beispiele von Fällbädern werden angegeben: 1. Schwefelsäure 8,5 T., Glukose 9 T., Ammoniumsulfat 4 T., Natriumsulfat 4 T., Zinksulfat 1 T., Wasser 65,5 T. 2. Schwefelsäure 8 T., Glukose 10 T., Natriumsulfat 12 T., Zinksulfat 1 T., Wasser 69 T. Die Anwendung der Bäder geschieht in der üblichen Weise. Die Menge des in dem Bade vorhandenen Zinksalzes sollte nicht viel mehr als 3% vom Gewicht des Bades betragen. S.

Französisches Patent 422968 vom 5. 11. 1910. Max Müller. Verfahren zur Herstellung eines fell- oder plüschartigen Stoffes aus Geweben aus Baumwolle, Kunstfasern und anderen Faserstoffen. Ein langhaariges, in üblicher Weise hergestelltes und gefärbtes Gewebe wird in vollständig durchfeuchtetem Zustande stark gebürstet oder gekratzt, wodurch die Fasern zusammenkleben und das Gewebe das Aussehen eines nassen Felles erhält. Dann wird das Produkt starker Hitze ausgesetzt, um es zu trocknen, unter Umständen kann das Trocknen auch durch Kalandern erfolgen. Dann werden die Fasern, die noch aneinander haften, wieder gebürstet, gekämmt oder gekratzt. Wesentlich ist, daß das zu behandelnde Gewebe zunächst vollständig naß und am Ende ganz trocken ist. Die Faser hat dann am Schluß ein seidiges Aussehen und ähnelt sehr einem Fell. Durch das Kratzen im nassen Zustande und das Trocknen in der Hitze sieht die verwendete Kunstfaser ausserordentlich seidenartig aus. Will man Plüsch erzeugen, so wird das Produkt zum Schluß geschoren und man erhält so auf billigem Wege Plüsch, ohne daß man genötigt ist, Schleifen aufzuschneiden oder doppelte Gewebe herzustellen. Durch Wellen oder Brennen lassen sich noch verschiedene Wirkungen erzielen, z. B. künstlicher strachan. S.

Französisches Patent 14 248 vom 20. 5. 1911. Zusatz zum Patent 422968 vom 5. 11. 1910. Max Müller. Verfahren zur Herstellung eines fell- oder plüschähnlichen Stoffes aus Geweben aus Baumwolle, Kunstfasern oder anderen Faserstoffen. Das Verfahren des Kauptpatentes (s. vorstehend) wird dahin abgeändert, daß auch Seide oder Mischungen von Wolle, Baumwolle, Seide oder Pflanzenfasern verwendet werden. Auf diese Weise können die verschiedensten Abfälle nutzbringend verwendet werden. Wird die Ware ferner während des Trocknens auf dem Friktionskalander behandelt, so erhalten die Spitzen der Haare ein silberglänzendes Aussehen, was das Produkt noch fellähnlicher macht. S.

Französisches Patent 429 750 vom 16. 5. 1911. Théodore Chandelon. Verfahren, Schießbaumwolle in ihren verschiedenen Lösungsmitteln leichter löslich zu machen. Das Verfahren besteht darin, daß Nitrozellulose in der Hitze und unter Druck mit Säure behandelt wird. Je nach der Temperatur, dem mehr oder weniger gesteigerten Druck, der längeren oder kürzeren Einwirkung und der Verdünnung der Säure wird die Schießbaumwolle mehr oder weniger löslich. Dabei bildet sich aber kein niedriger nitriertes Produkt, sondern es findet eine molekulare Veränderung statt. Die aus dem Nitrierbade kommende Nitrozellulose wird in der üblichen Weise von der überschüssigen Säure befreit und in Wasser gebracht, so daß dieses 1,5 – 3 % Säure oder mehr enthält. Das Gemisch wird durchgerührt. Falls erforderlich, wird durch Zusatz von Säure die gewünschte Azidität aufrecht erhalten. Man kann auch gewaschene Nitrozellulose anwenden und die nötige Säure zusetzen. Nach einiger Zeit läßt man abtropfen oder preßt leicht ab und bringt die Masse in einen Autoklaven. Man erhitzt auf 103—140° C. je nach der gewünschten Löslichkeit, d. h. man läßt den Druck auf 1,1 – 3,5 Atmosphären steigen. Diese Behandlung dauert eine halbe bis drei Stunden. Schließlich wird bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewaschen. S.

Französisches Patent 430221 vom 22. 5. 1911. A.-J. Burette. Verbesserungen in der Herstellung von Zellulose-xanthat. Nach den bekannten Verfahren hergestellte Viskose kann nicht direkt versponnen werden, sondern muß einem Reifungsprozeß unterworfen werden. Dabei muß ein Teil des Schwefelkohlenstoffs wieder abgespalten werden. Die Notwendigkeit dieses indirekten Verfahrens beruht auf dem bisher innegehaltenen Arbeitsverfahren. Die Masse bekommt während der Schwefelung eine plastische Konsistenz, durch das beim Mischen vorgenommene Durchkneten verwandelt sie sich in kompakte, mehr oder weniger voluminöse Massen. Eine genügende Schwefelung der inneren Teile läßt sich nur dadurch erreichen, daß die äusseren Teile, die der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs mehr ausgesetzt sind, zu stark geschwefelt werden. Die Produkte sind Mischungen wechselnder Zusammensetzung, die einen größeren oder geringeren Ueberschuß an Schwefelkohlenstoff enthalten. Das vorliegende Verfahren will direkt zu einem homogenen Xanthat gelangen, welches durch einfaches Auflösen eine direkt spinnfähige Viskose liefert. Die Alkalizellulose wird sehr gleichmäßig auf 250 Gewichtsteile für 100 Gewichtsteile in Arbeit genommener Zellulose abgepreßt. In so trockenem Zustande ballt sie nicht mehr bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff zusammen. Die in Flocken zerteilte Alkalizellulose wird während der Schwefelung vor dem Zusammensinken geschützt. Sie wird in dünnen Schichten ohne Rühren der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt, z. B. in Kästen aus gelochtem Blech von 15—20 cm Tiefe. Diese Kästen sind in einem Behälter so angeordnet, daß sie sich nicht gegenseitig verschließen. Der Schwefelkohlenstoff wird in Dampfform zur Einwirkung gebracht. Zu diesem Zwecke hat der Behälter einen dichten Verschluß, ferner Einrichtungen, um ihn luftleer zu machen und den Schwefelkohlenstoff im unteren Teile zuzuführen, von wo er sich verteilt, ohne das Niveau der Kästen zu erreichen. Es werden nur 15—20 Teile Schwefelkohlenstoff auf 100 Teile Zellulose angewendet. Das erhaltene Xanthat ist infolge seiner schwammigen Struktur leicht löslich, es enthält wenig Beimengungen und gibt nach dem Lösen in Aetzalkali eine nach dem Filtrieren und Entfernen der Luftblasen direkt verspinnbare Viskose. S.

Französisches Patent 431074 vom 14. 6. 1911. Rudolf Pawlikowski. Verfahren zum Fällen künstlicher Seide. Verwendet man die bekannten Fällbäder für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen, z. B. konzentrierte oder verdünnte Natronlauge, oder Soda- oder Kochsalzlösung, die mit Natronlauge versetzt ist, und entkupfert dann die Fäden, so müssen diese fast vollständig von dem Alkali des Fällbades befreit sein, denn dieses neutralisiert auch die zum Entkupfern verwendete Säure. Diese Neutralisation im Innern des Fadens zurückgebliebenen Alkalis schädigt die Festigkeit des Fadens ausserordentlich. Man muß also den aus dem Fällbade kommenden Faden ausgiebig und lange waschen. In bekannter Weise kann man das viel Wasser erfordernde Waschen abkürzen, wenn man Magnesiumsulfat zugibt. Es wurde gefunden, daß, wenn man als Fällbad eine wässerige Lösung von Alkalialuminat nimmt, man die Seide nur verhältnismäßig kurz und mit wenig Wasser zu waschen braucht, ehe man sie mit Säure entkupfert. Der Verbrauch von viel Wasser und das vorherige Waschen mit Magnesiumsulfat fallen also weg. Es ist vorteilhaft, die Aluminatlösung beim Spinnen zu erhitzen. Um die schädliche Wirkung der Kohlensäure der Luft aufzuheben, empfiehlt es sich, geringe Mengen freien Aetzalkalis der Aluminatlösung zuzusetzen. Dadurch wird auch die fällende Wirkung des Bades erhöht und man kann bei niedrigerer Temperatur spinnen. Bei der Fällung tritt Aluminium in den Faden ein und ersetzt einen beträchtlichen Teil des Kupfers. Die Fäden sind daher ärmer an Kupfer als die mit bekannten Fällbädern erhaltenen, die kein anderes Metall enthalten, sie können deshalb auch vor dem Entkupfern getrocknet werden, ohne daß Glanz und Festigkeit leiden, und das Kupfer kann dem fertigen Faden entzogen werden. Die Anwesenheit der Aluminiumverbindungen in dem Faden hat den weiteren Vorteil, daß das Entkupfern sich in sehr kurzer Zeit und mit einer schwächeren Säure erreichen läßt. Die Aluminiumverbindungen geben mit der zum Entkupfern dienenden Schwefelsäure im Innern des Fadens eine Art Alaun, der sehr löslich ist und die Entfernung des Kupfersulfats beschleunigt. Eine Fällung von Aluminiumhydroxyd, die durch den beim Spinnen eintretenden Ammoniakverlust entstehen könnte, kann durch Zusatz einer geringen Menge Weinsäure oder weinsauren Alkalis vermieden werden. Statt Weinsäure kann man andere organische Stoffe wie Aepfelsäure, Zitronensäure, Zucker, Stärke, Dextrin oder Glyzerin zusetzen. S.

Franz. Patent 431096 vom 15. VI. 1911. A. Latapie, Spinndüse zur Herstellung künstlicher Seide. Die bisher in der Kunstseidefabrikation verwendeten Spinndüsen sind schwierig herzustellen und benötigen die Benutzung des teueren Platins. Die Spinndüse der Erfindung ist sehr billig. Sie besteht im wesentlichen aus einer Anzahl im Kreise angeordneter Glaskapillaren, die in eine Masse eingebettet sind, welche mit ihnen ein Stück bildet. Diese Masse kann bestehen: 1. Aus hydraulischem oder anderem Zement, der mit einem gegen Schwefelsäure widerstandsfähigen Ueberzuge versehen ist, z. B. Asbest und Natriumsilikat, 2. Aus Guttapercha und Paraffin, 3. Aus Kautschuk, Talg, gelöschtem Kalk und Mennige, 4. Aus einem Zement aus reinem gepulvertem Asbest, der mit sirupdickem, schwach alkalischem Natriumsilikat verrührt ist, 5. Aus jeder Legierung, welche der Einwirkung von Schwefelsäure, in die die Spinndüse eintaucht, widersteht, z. B. einer Legierung von Blei und Wismut, von Blei, Antimon und Wismut usw. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 240727 vom 5. 7. 1910. Fritz Loewi in Berlin. Verfahren zur Herstellung lederartiger Massen aus Lederabfällen und zerkleinertem Altgummi. Die Lederabfälle oder auch die zu dem Zwecke besonders zerkleinerten Lederstücke werden mit einer beliebigen Kautschuklösung, am besten einer solchen aus Altkautschuk getränkt und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit gepulvertem Altkautschuk gleichmäßig gemischt. Das Gemisch wird dann in Formen gepreßt, z. B. solche für Sohlen, Absätze, mehr oder meniger lange Bänder, Wagenreifen, Dichtungsmaterial usw., und dann auf ziemlich beträchtliche Temperatur erwärmt. Als am besten geeignete Temperaturen haben sich solche bewährt, welche oberhalb der normalen Vulkanisationstemperatur von 160° C liegen; doch gelang es auch, bei Anwendung von besonders guten Gummiabfällen oder solchen, welche Oel, Teer oder ähnliche Füllmittel enthielten, die Vereinigung auch schon bei niedrigerer Temperatur durchzuführen, falls der Druck nur genügend hoch war. Die auf solche Weise erhaltenen Formstücke sind sogleich zum Gebrauch fertig und vereinigen in sich sowohl die Eigenschaften des Leders wie die des Gummis. Es werden z. B. Lederabfälle mit einer 15prozentigen Lösung von Altkautschuk, die durch dreistündiges Erhitzen desselben mit Benzol im Autoklaven bei einem Drucke von 8 Atm. erhalten wurde, überschichtet und so vollkommen mit der Gummilösung durchtränkt. Nach 24stündigem Stehen werden die Abfälle aus der Lösung herausgenommen, abgepreßt und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft trocknen gelassen. Dann werden dieselben z. B. mit der halben Gewichtsmenge gepulverten Altgummis sorgfältig gemischt. Das Gemisch wird hierauf in eine Form gebracht und eine Viertelstunde mit einer Belastung von 40000 kg zusammengepreßt und 1½ Stunden auf eine Temperatur von 210° C erhitzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 50144 (Zusatz zu Patent Nr. 46379). Firma Taussig & Wolf in Wien. Verfahren zur Herstellung weißer, gehärteter Meerschaummassewaren. Die gefirnißten und getrockneten Waren werden vor dem Brennen in geschlossenen Oefen mit einer warmen Lösung von Kopal in Terpentin oder mit einem warmen Zinkfirnisbad getränkt, um ohne Beeinträchtigung der weißen Farbe gleichzeitig mit dem Brennen erhöhte Glasur zu erzielen. K.

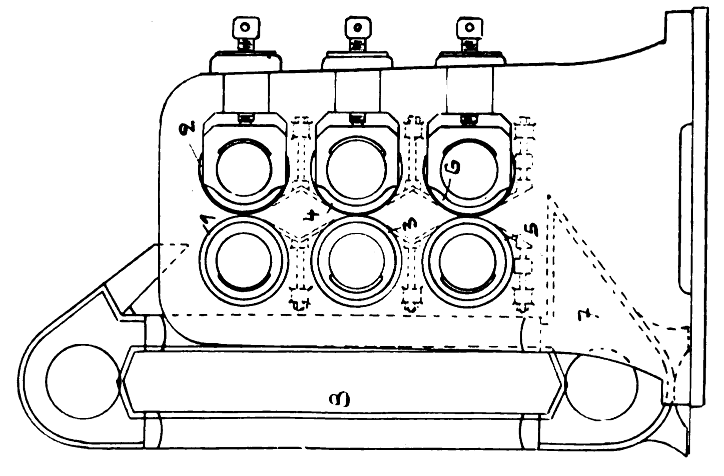
Britisches Patent Nr. 7153/1910. Charles Paul Bary in Paris. Verfahren zur Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk. Man läßt auf den Altkautschuk Kohlenwasserstoffe eventuell in Gegenwart von Zink-, Eisen-, Bleioxyd oder dergl. bei Temperaturen (130° C), die die Dissoziation des Polyprensulfids herbeiführen, einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 8987/1911. Frank Wesly Howard in New York. Herstellung von reinem widerstandsfähigem Kautschuk. Vulkanisierter (Alt-) Kautschuk wird der Einwirkung erhitzten (Lein-) Oeles unterworfen. K.

Britisches Patent Nr. 9219/1910. William Richard Hodgkinson in Blackheath. Verfahren zur Behandlung von Isopren zwecks Gewinnung von Kautschuk oder einer kautschukähnlichen Substanz. Isopren oder solches enthaltende Mischungen werden mit einem Alkaliamid oder einem Nitrid (Magnesiumnitrid) unter Druck in Abwesenheit oxydierender Agentien auf etwas über 100° C erhitzt, wodurch das Isopren kondensiert oder polymerisiert wird. K.

Britisches Patent Nr. 10320/1910. Emanuel Francois Clement in Paris. Herstellung von Zelluloid. Man setzt zu der Nitrozellulose Kampferlösung, kolloidale Kieselsäure, wodurch ein unentzündbares Produkt (Silicozellulose oder Silicozelluloid) entsteht. K.

Britisches Patent Nr. 16407 v. J. 1910. Robert Bridge in Castleton. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Kautschuk aus Schlingpflanzen, Wurzeln oder ähnlichen Pflanzenteilen. Die Teile passieren zunächst im trockenen, dann im angefeuchteten Zustande eine Anzahl von Mahlwalzen. Bei der trockenen Bearbeitung werden die zerkleinerten Holzteile durch einen kräftigen Luftstrom fortgeführt, bei der nassen



durch heißes, kaltes Wasser oder Dampf. Die hierbei benutzten Walzwerke besitzen mehrere Walzenpaare 1, 2, 3, 4, 5, 6, die mit schraubenförmig verlaufenden Rillen versehen, oder sonst ähnlich wie die Walzen der üblichen Waschwalzwerke für Kautschuk ausgebildet sind. Das unten ankommende Material wird vom Sammelbehälter 7 durch einen Elevator 8 wiederum auf die obersten Walzen gefördert. Die Walzen jedes Paares laufen mit verschiedener Umfangsgeschwindigkeit. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die Entwicklung in der Kunstseide-Industrie. Die Kunstseide hat sich in verhältnismäßig kurzer Zeit zu einem unentbehrlichen Rohstoff der Webstoff-Industrie entwickelt. Erst vor etwa zwölf Jahren tauchte sie zuerst am Markte auf, und heute beträgt schon der Verbrauch 6 Mill. Kilo, das ist ungefähr der fünfte Teil des Verbrauchs an Naturseide. Große Gebiete der Webstoff-Industrie sind fast ganz zu dem jungen Wettbewerber der Naturseide übergegangen; die Besatz-Industrie des Wuppertals, die Stickerei des sächsischen Erzgebirges, die Berliner Kurbel- und Maschinenstickerei verwenden fast ausschließlich Kunstseide, die Spitzen- und Tüllherstellung, die Wirkerei und ähnliche Zweige der Webstoff-Indusrie bedienen sich ihrer in steigendem Umfange. Ob und wie weit dieses stetige Eindringen der Kunstseide in Gebiete, die bisher Naturseide verwendeten, auf die Preisbildung der letztern Einfluß ausübt, ist schwer zu beurteilen. Denn zunächst ist die Kunstseide nur an die Stelle der gröbern Gespinste der Naturseide getreten, die bisher bei der Anfertigung von Posamenten und Besätzen Verwendung fanden, und die nach der Art des Fadens die meiste Aehnlichkeit mit der Kunstseide hatten. Befürchtungen nach der Richtung, daß die Kunstseide edlere Naturseiden auch nur zum Teil, insbesondere in der Weberei, verdrängen könnte, dürften indessen nicht begründet sein. Man wird das neue Erzeugnis vielmehr als eine willkommene Bereicherung und Ergänzung der der Webstoff-Industrie zur Verfügung stehenden Stoffe ansehen müssen. Allerdings darf nicht verkannt werden, daß auch die Kunstseide in jüngster Zeit immer mehr Eingang in die Weberei und die Erzeugung von Stoffen gewinnt. Am deutlichsten sprechen dafür die Ziffern in einem Bericht der Krefelder Handelskammer, nach denen die Krefelder Stoff-Fabrikanten im Jahre 1909 nur 7660 kg Kunstseide verwendeten, im Jahre 1910 bereits 30 250 kg verbrauchten und im laufenden Jahre schätzungsweise weit über das Doppelte des Vorjahrs verarbeiten werden. Die Herstellung eines Fades, der nach Festigkeit und Feinheit den Erfordernissen der Weberei entspricht, gilt immer mehr als Hauptaugenmerk der Kunstseide-Fabriken. Am nächsten diesem Ziele scheint das nach dem Viskose-Verfahren, der jüngsten der drei Methoden, nach denen Kunstseide hergestellt wird, gefertigte Material zu kommen, während den beiden andern Verfahren, nach verschiedenen Veröffentlichungen zu schließen, diese Aufgabe noch nicht in völlig befriedigender Weise gelungen zu sein scheint.

Ein neues Verwendungsgebiet, das große Absatzmöglichkeiten umschließt, ist der Kunstseide bei der Glühstrumpfherstellung erstanden. Die Mehrzahl der Fabriken dieses Artikels hat sich der Kunstseide zugewendet, nachdem Erprobungen eine Elastizität, Zähigkeit und Brenndauer der hieraus angefertigten Glühstrümpfe ergeben haben, die allen anderen Materialien um ein Mehrfaches überlegen sind.

Im allgemeinen wurde in den beiden letzten Jahren die Lage der Kunstseidefabriken durch einige Schwierigkeiten ungünstig beeinflußt, die zum Teil zwar auch in mangelndem Absatz, weit mehr aber in der nach unten neigenden Preisbildung lagen. Fast alle größern Werke hatten ihre Anlagen vergrößert, und neue waren entstanden, die ihre Erzeugnisse auf den Markt warfen. Diesem Angebot stand zunächst nicht genügende Nachfrage gegenüber, doch wirkten auf der andern Seite die gewichenen Preise zu Versuchen anregend. Und wenn so die Ware auch schließlich zum größten Teil von den Verbrauchern aufgenommen wurde, so bewirkte doch der Wettbewerb, besonders der ausländischen Fabriken, die zum Teil unter erheblich günstigern Bedingungen arbeiten, daß die wachsende Nachfrage den Preisausfall nicht wettmachen konnte. Insonderheit war der deutsche Markt der Tummelplatz aller möglichen ausländischen Erzeugnisse, die leicht den Wettbewerb am deutschen Markt aufnehmen konnten, da ihnen der Eingang durch den geringen Zollschutz, 30 Mk. für 100 kg, erleichtert wird. Die Einfuhrstatistik zeigt, in welchem Umfange aus dem Auslande Kunstseide nach Deutschland verkauft wird. Es waren im Jahre 1910 1 590 000 kg im Werte von 20 712 000 Mk., davon aus Belgien allein für 14 334 000 Mk., aus Oesterreich für 2 583 000 Mk., aus der Schweiz für 1 454 000 Mk., aus Frankreich für 956 000 Mk. usw. Diese umfangreiche Einfuhr, die vielfach zu Preisen erfolgte, denen ein Teil der deutschen Fabriken nur schwer folgen konnte, zeitigte Bestrebungen nach einem höhern Zollschutz, denen sich auch der Zentralverband deutscher Industrieller anschloß. Zugunsten einer Erhöhung des Schutzzolles wurde u. a. geltend gemacht, daß ständig an den Grenzen, so in Russisch-Polen, in Holland, in der Schweiz und vor allem in Belgien, Fabriken entständen, die mit Leichtigkeit ihre Erzeugnisse auf den deutschen Markt bringen könnten. Besonders die belgischen Fabriken in Tubize und Obourg vertrieben fast ihre ganze Erzeugung nach Deutschland. Den belgischen Fabriken käme zustatten, daß sie mit geringern Herstellungskosten zu rechnen hätten, weil sie die in bedeutenden Mengen nötigen Hilfsmaterialien, Spiritus und Aether, zu einem bedeutend billigern Preise bezögen, als es den nach dem gleichen Verfahren arbeitenden deutschen Fabriken infolge der deutschen Spiritus-Gesetzgebung möglich sei. Diesen Ansprüchen wurden von den Verbrauchern von Kunstseide, u. a. vom Verband deutscher Seidenwebereien und mehreren Handelskammern, die Schädigungen entgegengehalten, die durch eine Verteuerung des Rohstoffes als Folge einer Zollerhöhung die weiten Kreise der Kunstseide verbrauchenden Industrien erleiden würden. Sie seien für deren Bezug zum großen Teil auf das Ausland angewiesen, da die deutschen Fabriken nicht die notwendigen Mengen herstellen könnten und da weiter von der eingeführten Kunstseide mehr als die Hälfte in der Form von Fertigerzeugnissen wieder ins Ausland gehe. Eine Zollerhöhung von Kunstseide müsse die Wettbewerbsfähigkeit solcher Artikel auf dem Weltmarkt schwer beeinträchtigen; zudem gehe Kunstseide nach Oesterreich und der Schweiz zollfrei ein, so daß bei einem höheren deutschen Zoll eine Erstarkung des böhmischen und St. Gallener Wettbewerbs der deutschen Wirkerei- und Stickerei-Industrie auf Kosten der einheimischen zu befürchten sei. Diese Auseinandersetzungen zeigen, welche Bedeutung der Kunstseide bereits für die Webstoff-Indusstrie beigemessen wird.

Aber auch ziffermäßig tritt die Bedeutung der Kunstseide für das deutsche Wirtschaftsleben in die Erscheinung. Die in Deutschland hergestellten Mengen sind von Jahr zu Jahr beträchtlich gestiegen. Sie dürfen heute auf 2 Millionen Kilo im Werte von 25 bis 26 Mill. Mark geschätzt werden. Davon wurden 1910 644 000 kg im Wert von 8 265 000 Mk. ausgeführt gegen 714 000 kg im Wert von 10 207 000 Mk., im Jahr 1909. Hauptabnehmer sind die Vereinigten Staaten mit 3 763 000 Mk., dann Oesterreich-Ungarn mit 1 572 000 Mk., Italien mit 732 000 Mk., die Schweiz mit 624 000 Mk. Die Einfuhrziffern wurden bereits genannt. Es wurden also in Deutschland rund 3 Millionen Kilo Kunstseide verarbeitet, die einen Wert von etwa 37 Mill. Mark darstellen.

Die Gründung neuer Kunstseidefabriken, die mehrere Jahre hindurch ziemlich lebhaft gewesen war, trat in diesem Jahr mehr in den Hintergrund. Dazu mögen die schwieriger werdenden Verhältnisse in dieser Industrie beigetragen haben; des weitern mag ein Grund darin zu suchen sein, daß man die Entwicklung der neuen Gesellschaften, deren Anlagen im Bau begriffen waren, abwarten wollte, um zu sehen, wie sich diese neben den alten Unternehmungen behaupteten. In Deutschland wurde die Beueler Kunstseidefabrik, G. m. b. H., in das Handelsregister eingetragen. Der geringe Betrag des Stammkapitals von 100 000 Mk. läßt die Gründung mehr für Versuchszwecke als für die Fabrikation bestimmt erscheinen. Ferner nahm in Sachsen, das neben dem Wuppertal am meisten Kunstseide verbraucht und das im vergangenen Jahr zwei neue Fabriken entstehen sah, die Kunstseidezwirnerei Küttner auch die Herstellung von Kunstseide auf. Das Beueler Unternehmen will nach dem Nitro-Verfahren arbeiten; letzteres stellt Viskose-Kunstseide her. In Holland entstand die Nederlandsch Kunstzyde-Fabrik in Arnheim mit einem Kapital von 1 Million Gulden, die Patente nach dem Viskose-Verfahren ausbeuten will. In Belgien wurde eine neue Chardonnet-(Nitro-)Gesellschaft mit einem Aktienkapital von 2,5 Mill. Franken gegründet, die Soie de Basécles, der die Kreise der französischen und belgischen nach dem Chardonnet-Verfahren arbeitenden Unternehmen nahestehen. Auch in Rußland begann es sich zu regen. Dort hat der Verbrauch von Kunstseide ständig zugenommen und beträgt heute bereits 250 000 kg, wovon nur ein geringer Bruchteil im Lande selbst erzeugt wird. Ein sehr hoher Eingangszoll kommt der Gründung russischer Fabriken zustatten. Eine kleinere Anlage nach dem Viskose-Verfahren bestand bereits in der Nähe von Moskau; diese Gesellschaft ist mit einer bedeutenden Erweiterung, die ihre Herstellungsmöglichkeit auf das Dreifache erhöhen soll, beschäftigt. Neugegründet wurde eine Gesellschaft in Tomaschow mit 2,5 Mill. Rubel Kapital, eine weitere in Sochatschew mit 4 Mill. Rubel, beide in Russisch-Polen gelegen. Beide sollen anscheinend nach dem Nitro-Verfahren arbeiten, da ihnen die Soie Artificielle de Tubize nahesteht. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika schien sich nach der Zollerhöhung für Kunstseide der Gründertätigkeit bei dem dortigen starken Bedarf ein günstiges Feld zu eröffnen. Bis zum Betrieb scheint aber nur ein Unternehmen, eine Tochtergesellschaft der englischen Firma S. Courtauld & Co, gekommen zu sein. Die Einfuhr nach Nordamerika hat sich im Jahre 1910 noch um 20 % gehoben.

Ein Blick auf die wirtschaftlichen Ergebnisse und die Absatzverhältnisse der Kunstseidegesellschaften zeigt, daß das älteste, das Nitroverfahren, an Boden verliert und an Wirtschaftlichkeit einbüßt, während das neueste, das Viskoseverfahren, immer meht an Raum gewinnt. Die Nitrogesellschaften weisen fast alle große Rückgänge in ihren Erträgnissen auf oder arbeiten mit Verlust, so daß mehrere Fabriken stillgelegt werden mußten. Zunächst stellte das italienische Unternehmen den Betrieb völlig ein; ferner schloß die ungarische Nitrogesellschaft in Sarvar nach großen Verlusten ihre Fabrik, ihre Anlagen wurden von der Soie Artificielle de Tubize übernommen und in eine neue Aktiengesellschaft mit 2,5 Mill. Franken Kapital eingebracht. Auch in Schweden, wo ebenfalls eine kleine, nach dem Nitroverfahren arbeitende Fabrik bestand, mußte der Betrieb eingestellt und der Konkurs angemeldet werden. Die Vereinigten Kunstseidefabriken in Frankfurt a. M., die noch im



Jahre 1905 35 % Dividende verteilten, ebenso das französische Stammunternehmen in Besançon, das 1908 noch 60 % erbrachte, gingen im Jahre 1910 ohne Dividende aus. Einzig die belgischen Fabriken weisen eine gute Rentabilität auf, was damit erklärt wird, daß, wie schon erwähnt, die Preise für die wichtigsten, in großen Mengen gebrauchten Hilfsstoffe, Spiritus und Aether, in Belgien bedeutend niedriger sind als in Deutschland oder Frankreich. Der Jahresbericht der Vereinigten Kunstseidefabriken nennt den deutschen Alkoholpreis mit 41 Mk. gegenüber dem Weltmarktpreis mit 17.50 Mk. Diese günstigen Verhältnisse haben dazu geführt, daß in dem kleinen Belgien zwei große Fabriken nach dem Nitroverfahren mit gutem Erfolg arbeiten und die dritte Gesellschaft, die Soie de Basécles, im Entstehen ist, während die deutsche und die französische Gesellschaft Versuche mit neuen Verfahren aufzunehmen sich genötigt sahen, die unabhängig von den Alkoholpreisen sein und damit ein wirtschaftlicheres Arbeiten gewährleisten sollen. Der Anteil, den die Nitro-Gruppe mit etwa einem Drittel an der Versorgung des Weltmarktes bisher hatte, dürfte erheblich, um etwa 25 %, zurückgegangen sein. Die Ergebnisse der Glanzstoff-Fabriken wurden, wie nachstehende Tabelle zeigt, zum Teil auch durch die Ungunst der Verhältnisse etwas beeinträchtigt. Dagegen dürfte ihr Anteil am Verbrauch nicht nur absolut, sondern auch prozentual gestiegen sein, da das Glanzstofferzeugnis sich für weitere Verwendungsgebiete geeignet erwies als das Nitroerzeugnis, sich auch bei der Weberei einführte und besonders bei der Glühstrumpf-Herstellung Aufnahme fand. Sehr stark stiegen Herstellung und Absatz der Viskose-Kunstseide, die vor wenigen Jahren zum erstenmal in größerm Umfang an den Markt kam. Besonders in Frankreih und England ist diese Methode der Herstellung von Kunstseide, die als Ausgangsmaterial nicht wie die beiden andern Verfahren Baumwolle, sondern Holzstoff hat, zu größter Vollkommenheit ausgebildet. Fabriken nach diesem Verfahren bestehen außer in Frankreich und England in Belgien, der Schweiz, Italien und Spanien. In Deutschland arbeiteten die Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerke nach dem Viskoseverfahren. Das Viskosematerial verdankt seine schnelle Aufnahme wesentlich dem Umstand, daß es einen fein gesponnenen Faden hat, den die Weberei für ihre Zwecke sehr geeignet fand. Erweist es sich als dauernd hierfür brauchbar, so wird ihm nach noch weiterer Durchbildung eine große Zukunft bevorstehen.

Nachstehend eine vergleichende Zusammenstellung über die Ergebnisse der wichtigsten Kunstseide-Fabriken:

Nitrozellulose-(Chardonnet)-Verfahren:

Rohgewinn 1909	Rohgewinn 1910	Abschreibungen 1909	Abschreibungen 1910	Rückstellungen 1909	Rückstellungen 1910	Dividende 1909	Dividende 1910
Soie Artificielle de Chardonnet:							
699900 Fr.	47000 Fr.	205126 Fr.	162000 Fr.	—	—	25 %	—
Soie artificielle de Tubize:							
3315153 Fr.	3193800 Fr.	1100000 Fr.	1011160 Fr.	610000 Fr.	560000 Fr.	55 / 50	55[1]) / 50[1])
Verein. Kunstseide-Fabriken, A.-G.:							
784020 Mk.	1454385 Mk.[2])	372210 Mk.	343099 Mk	10000 Mk.	—	8	—
Fabrique de Soie Artificielle d'Oburg:							
—[3])	815513 Fr.	—	632000 Fr.	—	40775 Fr.	—	6
Soie Hongroise de Sarvar:							
462558 K.	—[4])	146446 K.	—	220978 K.	—	—	—

Bei Beurteilung des Abschlusses der Soie Artificielle de Chardonnet ist zu berücksichtigen, daß die Rückstellungen von 3988000 fr sich auf 1220000 fr verminderten, und auch bei den Vereinigten Kunstseidefabriken gingen infolge des Verlustes die Rücklagen von 2393087 Mk. auf 1026322 Mk. herunter. Die Soie Artificielle de Tubize erhöhte in diesem Jahre im Zusammenhang mit der Uebernahme der ungarischen Fabrik ihr Kapital um 14000 Vorzugs-Zehntelaktien.

Kupferoxydammoniak-(Glanzstoff)-Verfahren:

Rohgewinn 1909	Rohgewinn 1910	Abschreibungen 1909	Abschreibungen 1910	Rückstellungen 1909	Rückstellungen 1910	Dividende 1909	Dividende 1910
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G.:							
4705035 Mk.	3843501 Mk.	1512899 Mk.	743814 Mk.	550000 Mk.	567376 Mk.	36	36
Erste Oesterreich. Glanzstoff-Fabriks-Akt.-Ges.							
916614 K.	1082878 K.	452239 K.	473935 K.	173218 K.	180447 K.	10	10
La Soie Artificielle de Paris:							
602713 Fr.	650626 Fr	157471 Fr.	162292 Fr.	24735 Fr.	27146 Fr.	19 1/4	21

Die British Glanzstoff Manufacturing Co., ein weiteres Unternehmen dieser Gruppe, begann im Jahre 1910 mit der Herstellung, nahm sie aber erst 1911 in vollem Umfange auf. Das letzte Geschäftsjahr erbrachte noch einen Verlust von 3908 £.

Ueber die Ergebnisse der Viskose-Fabriken gelangten nur wenige Ziffern in die Oeffentlichkeit, weil sie zum Teil erst neuerdings die Herstellung aufgenommen haben und ein anderer Teil sich im Privatbesitz befindet. Da bei diesem Verfahren die Herstellungskosten sehr niedrig sein sollen, so ist anzunehmen, daß bei dem gestiegenen Absatz auch die Gewinne entsprechend in die Höhe gegangen sind, worauf das Ergebnis der belgischen Fabrik, der Société Generale de Soie Viscose in Brüssel schließen läßt, die ihren Gewinn von 336081 fr im Jahre 1909 auf 914881 fr im Jahre 1910 erhöhen konnte und wieder 5 % Dividende zahlte.

Von jüngern deutschen Kunstseide-Unternehmungen, die noch in der Entwicklung begriffen sind, liegen für das Jahr 1910 folgende Ergebnisse vor: Die Hanauer Kunstseidefabrik, die im Jahre 1909 gegründet wurde und 1910 acht Monate in Betrieb war, verbuchte nach Abschreibungen von 34000 Mk. einen Verlust von 68165 Mk. Die Plauener Kunstseidefabrik, A.-G. in Plauen, 1909 gegründet, hat den Betrieb noch nicht aufgenommen und weist einen Verlust von 9578 Mk. auf. Die Glanzfäden-A.-G. in Berlin, 1910 errichtet, bringt seit einigen Monaten Ware heraus. Das Jahr 1910 ergab noch einen Verlust von 11917 Mk. Die Rheinische Kunstseidefabrik, A.-G. in Aachen, besteht bereits seit einigen Jahren, ohne bisher in die Herstellung eingetreten zu sein. Der Verlust für 1910 betrug 54562 Mk. Bei dieser Gesellschaft haben sich die Verhältnisse so gestaltet, daß einstweilen an eine Erzeugung nicht zu denken sein wird. Die Sächsischen Kunstseidewerke in Elsterberg, 1909 gegründet, stellten bereits in diesem Jahre den Betrieb ein mit einem Verlust von 429971 Mk., da sie sich nicht als nutzbringend erwiesen haben. Das Kapital wurde von 1 Mill. Mark auf 400000 Mk. herabgesetzt und dann wieder auf den früheren Betrag erhöht, letzteres zum Zweck der Uebernahme einer Plüschfabrik in Berlin. Die Herstellung von Kunstseide ist damit in den Hintergrund getreten und soll nur noch versuchsweise stattfinden. Ueber die Kunstfäden-G. m. b. H. in Jülich liegen Berichte nicht vor.

Wenn man die Gesamterzeugung an Kunstseide auf 6 Millionen Kilo schätzt, so nehmen daran die Chardonnet-Gesellschaften mit etwa 1,5, die Glanzstoff-Gesellschaften mit 2,5 und die Viskose-Gesellschaften mit etwa 2 Millionen Kilo teil.

Das weitesttragende Ereignis in der Kunstseide-Industrie darf wohl in einer Annäherung des Glanzstoff- und Viskose-Verfahrens gesehen werden. Bereits anfangs 1910 schlossen die französischen Tochterfabriken der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, A.-G. in Elberfeld, eine Interessengemeinschaft mit den französischen Viskose-Fabriken ab zur gemeinsamen Absatz- und Preisregelung. Mitte 1911 erwarben die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken die Patente des Fürsten Donnersmarck zur Herstellung von Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren. Damit gewann dieses Unternehmen, das wohl als das bedeutendste in der Kunstseide-Industrie überhaupt angesehen werden darf, eine Stellung innerhalb der andern Gruppe und verfügte nun über die beiden besten bisher bekannten Verfahren, die einander vorzüglich ergänzen. Auch den Tochterunternehmungen der Elberfelder Gesellschaft soll das Viskoseverfahren zugänglich gemacht werden. Bei der über große Erfahrungen verfügenden und kapitalkräftigen Glanzstoffgruppe dürften die Viskoseerzeugnisse in Deutschland in der Zukunft eine andere Rolle spielen als bisher und die Webereien mit dem Bezug für sie brauchbarer Kunstseide nicht mehr fast ausschließlich auf das Ausland angewiesen sein. Es kann indes als wahrscheinlich gelten, daß der auf diese Weise mit den ausländischen Viskosegruppen bevorstehende Wettbewerb zu Vereinbarungen führen wird, wozu dem Vernehmen nach Verhandlungen bereits aufgenommen sind. Falls solche Vereinbarungen nicht lediglich auf Preiserhöhungen hinauslaufen, sondern eine Stetigkeit der Preise und eine Regelung des Wettbewerbs beabsichtigen, kann man sie nur im Interesse der deutschen Kunstseideindustrie, aber auch im Interesse der Verbraucher gutheißen.

Wenn im Anfang vorigen Jahres die Preise für Kunstseide einen außerordentlich niedrigen Stand erreicht hatten, so ist im Lauf der Zeit sowohl hierin als auch in den Absatzverhältnissen eine entschiedene Wendung zum Bessern eingetreten. Zwar begünstigt die Moderichtung auch jetzt noch nicht Besätze aus Kunstseide in dem Umfange wie vor zwei Jahren, so daß die Aufnahmefähigkeis des Wuppertals noch größer sein könnte. Im Erzgebirge und im Vogtland zeigt sich dafür aber eine um so regere Nachfrage. Im allgemeinen darf man sagen, daß die meisten Kunstseidefabriken vollauf und zu guten Preisen beschäftigt sind, so daß die Ergebnisse, wenn nicht besondere Verhältnisse ungünstig einwirken, mindestens denen des Vorjahres nicht nachstehen werden. (Köln. Ztg.)

[1]) 55 % auf die Vorzugs-, 50 % auf die Stamm-Aktien; [2]) Verlust einschl. Abschreibungen; [3]) die Fabrikation wurde erst 1910 in vollem Umfang aufgenommen; [4]) 1910 wurde der Betrieb wegen großer Verluste eingestellt.

Technische Notizen.

Ist Azeton eine elektrisch erregbare Flüssigkeit? Die Erfahrungen, die man bezüglich der elektrischen Erregbarkeit von Benzin, Aether und Schwefelkohlenstoff gemacht hat, hatten die Möglichkeit nahegelegt, daß auch Azeton, das vielfach an Stelle von Aether als Lösungsmittel verwendet wird, zu den Flüssigkeiten gehört, welche zu elektrischen Spannungen neigen. Um über diese Frage im Interesse der Unfallverhütung Klarheit zu schaffen, hat die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie von Professor Dr. M. Richter in Karlsruhe, der bereits früher wertvolle Untersuchungen über die elektrische Erregbarkeit von Aether angestellt hat, ein Gutachten eingeholt, welches der genannte Sachverständige nunmehr wie folgt erstattet hat: „Nach den heutigen Erfahrungen sind a) Kohlenwasserstoffe und ihre Halogen- und Cyanderivate als schlechte Leiter erkannt worden, b) Alkohole, Phenole, Ketone, Chinone, Alkoholbasen, Säuren und Aldehyde dagegen Leiter. Die sub a) angeführten Kohlenwasserstoffe werden in neuerer Zeit vielfach auch als Nichtleiter, d. h. als Isolatoren angesprochen; diese Ansicht ist jedoch nicht zutreffend. Als Mitglied der Kommission, welche den Ursachen der Benzintankbrände in Blexen und Rummelsburg nachzugehen hatte, habe ich in einwandfreier Weise den Nachweis erbringen können, daß es überhaupt keine Flüssigkeit gibt, welche Volumenladung besitzt, d. h. also als vollkommener Isolator fungieren kann. Feste Isolatoren, wie z. B. Paraffin, werden in geschmolzenem Zustande

leitend. Auf Grund obiger Erfahrungen war es wenig wahrscheinlich, daß elektromotorische Kräfte bei strömendem Azeton auftreten werden. Zur Untersuchung wurden herangezogen eine von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Berlin, zur Verfügung gestellte Handelsware und ein von mir hergestelltes absolut chemisch reines Azeton. Es zeigte sich, daß beim Durchströmen des Azetons durch Röhren elektromotorische Kräfte nicht auftreten. Die Leitfähigkeit des chemisch reinen Azetons ergab sich gleich 10^{-4} reciproke Ohm bei 15° C., also ungefähr gleich der des gewöhnlichen destillierten Wassers. Wurde das zu den Versuchen benutzte Metallgefäß isoliert und dem Azeton eine Ladung von 5000 Volt erteilt, so floß die Ladung bei Erdung schon mit der Hand sofort zur Erde ab, im Gegensatz zu einem Benzin, welches eine Leitfähigkeit gleich 2×10^{-12} bei 15° C. besaß. Die Leitfähigkeit der Handelsware war eine größere als die des chemisch reinen Azetons. Auch die Versuche, durch Bewegen von Wolle in Azeton Reibungselektrizität zu erzeugen, fielen durchweg negativ aus. Von der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering erhielt ich auf Anfrage die Mitteilung, daß in der Handelsware eine ganze Reihe von Verunreinigungen vorkommen, bezw. hin und wieder vorkommen können, wie z. B. geringe Mengen Wasser, Methylaethylketon, Azetaldehyd, Essigsäureester und Methylalkohol, welche Substanzen die Leitfähigkeit des Azetons selbstverständlich erhöhen. Das Azeton ist demnach zu den nicht elektrisch erregbaren Flüssigkeiten zu rechnen."

Verfahren zur Erzielung des Reifungszustandes der Lösung des Doppelxanthates von Zellulose und einer Base, namentlich Natron von der Firma **La Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet** in Besançon (Frankreich). — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die überschüssige Base durch Umsetzen mit neutralen Salzen chemisch gebunden wird. Man kann alle neutralen Salze verwenden, welche die als Lösungsmittel dienende Base zu binden vermögen, ohne eine Zersetzung oder Koagulation des Xanthates herbeizuführen. Bei der technischen Benutzung von Zellulosexanthatlösungen z. B. Viskoselösungen (welche als alkalische Lösung eines Doppelxanthates der Zellulose und einer Base, namentlich Natrium, anzusehen ist), hat sich die Schwierigkeit gezeigt, daß das Produkt nicht unmittelbar nach seiner Herstellung verwendet werden kann, um aus ihm die Produkte regenerierter Zellulose in der gewünschten Form — namentlich die für Textilzwecke bestimmten Fäden — zu erhalten. Vor der Verwendung der Zellulosexanthatlösungen muß das Produkt der Operation des sog. „Reifens" unterworfen werden, woraus sich verschiedene Nachteile ergeben, die nun vermieden werden sollen. (D. R. P.-Anm. S. 33 389, Kl. 29b, einger. 11. III. 11, ausgelegt 23. X. 11.)

Patentlisten.

Anmeldungen: Deutschland.

22h. L. 31 574. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln für Pigmentfarben, Korkmehl und dgl. Materialien, sowie von lackartigen Produkten aus Holzöl. — Rudolf Lender in Neu-Babelsberg. — 3. I. 11.

28h. T. 16 031. Vorrichtung zum Mustern von Leder und ähnlichen weichen Stoffen mit einer durch Druckstück auf das Werkstück einwirkenden Preßwalze. — Julius Thomson & Cie in Offenbach a. M. — 6. III. 11.

29b. T. 15 850. Verfahren zur Darstellung von Zelluloselösungen. — Dr. Wilhelm Traube in Berlin. — 9. I. 11.

81 e. F. 32 774. Einrichtung zum Kühlen feuergefährlicher Flüssigkeiten in Lagerbehältern. — Dr. Alexander Flachs in Berlin. — 25. VII. 11.

22g. D. 24 394. Verfahren zur Herstellung von alkalibeständigen Schutzüberzügen, Imprägnierungen, Auskleidungen, Anstrichen. — S. Dießer in Zürich. — 16. XII. 10.

39a. G. 29 896. Verfahren zur Herstellung hohler Gegenstände aus Kautschuk oder anderen vulkanisierbaren Stoffen mittels eines durch Ausschmelzen zu entfernenden Formkernes, der während der Vulkanisation zum Schmelzen gebracht wird. — F. J. Gleason in Walpole, Norfolk, Mass. — 1. IX. 09.

81 c. D. 23 522. Verfahren zum Verpacken von Glasflaschen (Säureballons) in Transportkörbe. — Otto Domnick in Aken a. d. Elbe. — 18. VI. 10.

Erteilungen.

39a. 242 486. Presse zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen. — M. C. Clark in La Crosse, Wisc. — 1. VI. 10.

39b. 242 466. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, Formmassen, Kitten, Leimfarben und dgl. — Küller in Gr.-Lichterfelde-West. — 30. VIII. 08.

39b. 242 467. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Nitro- oder Azetylzellulose. — Dr. Ludwig Berend in Aachen. — 16. VII. 08.

81e. 242 458. Anlage zum Einfüllen, Lagern und Abfüllen feuergefährlicher Flüssigkeiten (Zusatz zu Patent 229 768). — Schwelmer Eisenwerk Müller & Co., A.-G. in Schwelm. — 20. VII. 09.

Beilage.

Als Beilage ist dieser Nummer eine Tafel mit Kunstseideproben beigefügt; folgende Kunstseiden sind vertreten: 1. Kupferoxydammoniak-Seide, durch Ausfällen in Schwefelsäure hergestellt; 2. Kupferoxydammoniak-Seide, bei deren Herstellung Natronlauge als Fällflüssigkeit verwendet wurde; 3. Viskose-Seide; 4. Kollodiumseide (Nitrozellulose-Seide, Chardonnetseide). — Das Kunstseidenmaterial zu den drei erstgenannten Sorten wurde uns von Herrn Generaldirektor Professor Dr. E. Bronnert, bezw. den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Chardonnetseide wurde uns von den Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M. gütigst überlassen; die Ausfärbung sämtlicher Proben hat die Firma Leopold Cassella & Cie., G. m. b. H., in Frankfurt a. M. in entgegenkommendster Weise betätigt. — Betreff Fabrikation der Kunstseide nach dem Kupferoxydammoniakverfahren verweisen wir auf den größeren Aufsatz, den Ingenieur Josef Foltzer in Jahrgang 1911 der „Kunststoffe" veröffentlicht hat (über Verwendung von Schwefelsäure bezw. Natronlauge als Fällflüssigkeit siehe speziell Nr. 18 vom 15. Sept. 1911, S. 345/46); die Herstellung von Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren ist Gegenstand einer eingehenden Studie, welche Ingenieur-Chemiker Professor J. G. Beltzer für unsere Zeitschrift verfaßt hat und die demnächst zur Publikation in den „Kunststoffen" gelangen wird. Auch über Fabrikation der Chardonnet-Seide soll baldmöglichst eine ausführliche technische Publikation erfolgen. — Ueber die Färberei der Kunstseide hat Dr. Loewenthal in Nr. 11 der „Kunststoffe" vom 1. Juni 1911 berichtet; auf der Rückseite der Probetafel finden sich noch einige spezielle Angaben der Firma Cassella. — Den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. (bezw. Herrn Professor Dr. Bronnert), den Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G., sowie der Firma Leopold Cassella & Co. sei auch an dieser Stelle für ihre freundliche Unterstützung verbindlichst gedankt.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



Beilage der „Kunststoffe“.

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe.

Mit Unterstützung hervorragender Fachleute herausgegeben von Dr. Rich. Escales, München, Winthirstr. 35.

Bezugspreis jährlich für das Deutsche Reich u. Oesterr.-Ungarn M. 16.—, fürs Ausland M. 18.—.

Verlag: J. F. Lehmann, München, Paul-Heyse-Strasse 26.



Färbung der Kunstseideproben von Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M.

No. 3402.

I.	II.	III.	IV.
Kupferoxyd-Ammoniakverfahren Säurefällung	**Kupferoxyd-Ammoniakverfahren** Natronfällung	**Viscose**	**Chardonnetseide** (Nitrozelluloseseide)
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld.			**Vereinigte Kunstseide-Fabriken A.-G. Frankfurt a. M.**
1. Rohmaterial.	7. Rohmaterial.	13. Rohmaterial.	19. Rohmaterial.
2. 1,5 % Thioflavin S.	8. 0,2 % Diaminbronzebraun PE 0,1 % Diaminechtgrau BN.	14. 0,1 % Diaminreinblau FF 0,1 % Diamingrün CL.	20. 0,5 % Diaminbronzebraun PE 0,1 % Diamingelb CP.
3. 0,8 % Neumethylenblau N.	9. 0,3 % Direktrosa T.	15. 0,1 % Diamingelb CP 0,15 % Diaminrosa GD pat.	21. 0,8 % Diaminbronzebraun PE 0,08 % Diaminechtgrau BN.
4. 3 % Diaminechtscharlach 4BFF pat.	10. 0,8 % Diaminreinblau FF.	16. 0,05 % Diaminreinblau FF 0,8 % Thioflavin S.	22. 1 % Diaminechtorange ER pat.
5. 0,5 % Brillantgrün Krist. extra 1,5 % Thioflavin TCN.	11 1,5 % Diaminbrillantviolett RR.	17. 1,5 % Oxydiaminbraun G 0,5 % Diaminschwarz BH.	23. 1,5 % Diaminbrillantviolett B.
6. 4 % Kunstseideschwarz GL.	12. 2,5 % Diaminbraun MR.	18. 2 % Diamingelb CP 2 % Diaminbronzebraun PE 0,5 % Diaminechtgrau BN.	24. 4 % Kunstseideschwarz KTN.

Färbeweise:

Die Diaminfarben werden bei 30—60° C. unter Zusatz von etwa 1/2 % Soda calc. und 2 % Universalöl gefärbt; für mittlere und dunkle Färbungen gibt man ausserdem entsprechend der Farbtiefe 5—20 % Glaubersalz calc. zu.

Für die basischen Färbungen (No. 3 und 5) wird die mittelst Kupferoxyd-Ammoniak hergestellte Kunstseide mit 1 1/2—3 % Tannin und 3/4—1 1/2 % Antimonsalz vorgebeizt und dann im mit Essigsäure angesäuerten Bade von kalt bis warm ausgefärbt.

Die angegebenen Farbstoffmengen beziehen sich auf die Ansatzbäder.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. **Carl Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Januar 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 2

Zelluloseazetate und andere organische Säureester der Zellulose.

Von E. J. Fischer.

Zu den verbreitetsten Naturstoffen gehört der Zellstoff, auch Zellulose genannt, da sie die Hauptmasse des Pflanzenkörpers bildet. Ihre Beständigkeit und verhältnismäßig große Unempfindlichkeit vielen Agentien gegenüber machen sie im rohen Zustande in Verbindung mit anderen Naturstoffen, z. B. Lignin, als Holz, aber auch im gereinigten Zustande, aus den Vegetabilien isoliert, zu einem technisch wertvollen Material. In neuerer Zeit haben sich viele Forscher mit der Chemie der Zellulose, insbesondere mit dem Bau und den Eigenschaften des Zellulosemoleküls beschäftigt und den Zellstoff herstellenden und verarbeitenden Industrien dadurch manche wichtige Aufschlüsse und Anregungen gegeben. In noch weit höherem Maße ist das Interesse der Zelluloseforscher auf eine Gruppe von Zellulosederivaten gelenkt worden, die durch Einwirkung von Säuren auf Zellulose entstehen. Solche Verbindungen sind ihrem chemischen Verhalten nach als wahre Säureester der Zellulose aufzufassen, da die Zellulose den Charakter eines Alkohols besitzt, zum mindesten 4 Gruppen CHOH des sekundären Alkohols enthält. Die einfachste Konstitutionsformel der Zellulose ist

$$CH_2 \begin{matrix} \diagup CH(OH - CH(OH) \diagdown \\ \diagdown CH(OH - CH(OH) \diagup \end{matrix} CO,$$

hiernach das innere Anhydrid der d-Glykose darstellend; wahrscheinlich entspricht aber die Zusammensetzung der Zellulose einem Vielfachen, mindestens dem Doppelten jener Formel.

Die am längsten bekannten Zelluloseester sind die Nitrozellulosen oder richtiger Zellulosenitrate (Zellulosesalpetersäureester) genannten, zum Teil höchst explosiven Produkte. Schon Pelouze[1]) zeigte 1838, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zellulose in Form von Papier, Holz, Baumwolle, eine explosive Substanz entsteht, die später von Schönbein[2]) 1846 als Schießbaumwolle bezeichnet und als Schießpulver-Ersatzmittel empfohlen wurde. Um die Ermittlung der Zusammensetzung der Nitrozellulose haben sich zuerst Abel, Redtenbacher, Schrötter u. a.[1]) Verdienste erworben. Auf die Herstellung, Eigenschaften und Verwendung der verschiedenen technisch gewonnenen Nitrierungsprodukte der Zellulose soll hier nicht näher eingegangen werden, da im folgenden nur die Verbindungen der Zellulose mit organischen Säuren (Acidylzellulosen) zu betrachten sind.

Ein gewissen Nitrozellulosen (Di- bis Pentanitrozellulosen), den Rohstoffen des für zahllose Zwecke dienenden Zelluloids, in vieler Beziehung ähnliches Material ist die seit etwa 10 Jahren auf den Markt kommende Azetylzellulose (Zelluloseazetat, essigsaure Zellulose). Dieses Produkt ist jedoch im Gegensatz zu der feuergefährlichen Nitrozellulose nicht entflammbar, auch nicht explosiv, und besitzt außerdem noch andere vorzügliche Eigenschaften. Durch zahlreiche Verbesserungen ihrer Herstellungsmethoden hat die Azetylzellulose, oder besser gesagt, haben die Azetylzellulosen, da es deren mehrere in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln unterschiedene Arten gibt, eine neue Industrie begründet, die bereits einen bedeutenden Aufschwung genommen hat und namentlich für die Herstellung von Zelluloidersatzmitteln, Kinematographenfilms, Kunstfäden, Isoliermitteln etc. sehr aussichtsreich zu werden verspricht.

Das erste Zelluloseazetat, ein Triazetat, wurde im Jahre 1869 von Schützenberger und Naudin durch Erhitzen von 1 Teil Zellulose (Baumwolle, Filtrierpapier) mit 6—8 Teilen Essigsäureanhydrid auf 180° erhalten. — Das gewonnene Produkt löste sich in Eisessig, nicht aber in Alkohol oder Aether auf. Gegen Anfang der neunziger Jahre gewannen Cross und Bevan aus Hydrozellulose, die sie aus Viskose herstellten, durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat gleichfalls Zelluloseazetate.

Späterhin betätigten sich in der Auffindung neuer Darstellungsmethoden für Azetylzellulose besonders folgende Firmen: Henckel-Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke in Sydowsaue bei Stettin,

---

[1]) Compt. rend. **7,** 713.
[2]) Pogg. Ann. **70,** 320.

[1]) Jahresber. d. Chem. **1864,** 798.
[2]) D. R. P. 159 524.



Dr. L. Lederer, Chemische Fabrik in Sulzbach i. d. Oberpfalz, die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen und Knoll & Co. ebendaselbst.

Während die von Cross und Bevan und anderen Erfindern erhaltenen Azetylierungsprodukte anfangs allgemein als Tetraazetylzellulose aufgefaßt wurden, stellte A. Eichengrün fest, daß die zur Zeit bekannten chloroformlöslichen Azetylzellulosen als Triazetylzellulosen anzusehen sind. Diese Annahme fand später durch H. Ost[1]) ihre Bestätigung. Die Frage, ob sich jene Triazetylprodukte nur von der Zellulose selbst oder der hydroxylierten Zellulosen ableiten, ist noch nicht völlig geklärt. Nach Eichengrün[2]) existiert aber auch eine ganze Reihe von niedrigeren Azetylierungsstufen der Zellulose, die zwischen dem Di- und Triazetat liegen. Bei der Azetylierung können ferner die drei Azetylgruppen entweder im Zellulosemolekül je nach der angewandten Arbeitsweise in sehr verschiedenen Stellungen substituiert sein, oder es können durch teilweise Abspaltung der Säurereste und Wasseraufnahme oder Bildung innerer Anhydride Zwischenstufen entstehen. Obgleich diese Triazetylprodukte bei der chemischen Analyse keine wesentlichen Unterschiede aufweisen, sind sie in Bezug auf ihr Verhalten zu Lösungsmitteln und in ihrer Festigkeit erheblich voneinander verschieden.

Das zur Herstellung der Azetylzellulose dienende Ausgangsmaterial ist die Zellulose. Sie gelangt meist in Form von Baumwollabfällen aller Art, Papierzeug u. s. w., zur Anwendung. Reine Holzfaser ist wegen ihrer geringeren Angreifbarkeit durch die Azetylierungsmittel als Rohstoff nicht geeignet. Zur Azetylierung, der Einführung des Essigsäurerestes, können zwei chemische Agentien dienen, das Essigsäureanhydrid und das Azetylchlorid. Das Essigsäureanhydrid oder Azetanhydrid wurde bereits von den ersten Darstellern der Azetylzellulose benutzt und ist das noch heute fast ausschließlich in der Technik Verwendung findende Azetylierungsmittel. Es bildet eine farblose, 1852 von Gerhardt entdeckte Flüssigkeit von der Zusammensetzung $CH_3.CO-O-CO.CH_3$, dem spezif. Gewicht 1,0799 bei 15° C. und dem Siedepunkt 137,9° C. Ihr Geruch erinnert an den der Essigsäure, ist jedoch weit stechender, ihr Dampf greift die Augen heftig an. In Wasser ist das Essigsäureanhydrid unlöslich, liefert aber damit allmählich unter starker Wärmeentwicklung Essigsäurehydrat. Durch Salzsäure wird es in Azetylchlorid und Essigsäure zersetzt. Die Darstellung des Azetanhydrids erfolgte früher durch Einwirkenlassen von Phosphoroxychlorid auf ein trocknes essigsaures Salz, z. B. Natriumazetat, wobei als Zwischenprodukt Azetylchlorid auftritt, das mit einer neuen Menge des Azetates Essigsäureanhydrid bildet. Die Reaktion kann durch nachstehende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$POCl_3 + 3\,CH_3COONa = Na_3PO_4 + 3\,CH_3COCl$$
$$3\,CH_3COCl + 3\,CH_3COONa = 3\,(CH_3CO)_2O + 3\,NaCl.$$

Bequemer läßt sich das Essigsäureanhydrid nach Broughton durch Erhitzen von Bleiacetat mit Schwefelkohlenstoff auf 165° darstellen:

$$2\,(CH_3COO)_2Pb + CS_2 = (CH_3COO)_2O + CO_2 + 2\,PbS.$$

Weitere Darstellungsmethoden des Essigsäureanhydrids sind durch folgende Patente gegeben: D. R.-P. 29569: Ueberleiten von Phosgen ($COCl_2$) über erhitzte essigsaure Salze; D. R.-P. 63593: Einwirkenlassen von 1 Mol. Sulfurylchlorid auf entwässertes essigsaures Salz (3 Mol. bei Salzen mit einwertigem, 2 Mol. bei Salzen mit zweiwertigem Metall); D. R.-P. 210805: Einwirkung von schwefeliger Säure auf Azetate, wodurch Verbindungen dieser mit schwefeliger Säure entstehen, die bei weiterer Einwirkung von Chlor Essigsäureanhydrid liefern; D. R.-P. 222236: Gemische von Azetaten mit Schwefel werden bei niedriger Temperatur mit Chlor behandelt; zweckmäßig wird die Mischung vorher auf −24° C abgekühlt. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich: $CH_3COONa + S + 3\,Cl_2 = 6\,NaCl + Na_2SO_4 + 4\,(CH_3COO)_2O$.

Das andere Azetylierungsmittel ist das Azetylchlorid CH_3COCl. Auch dieses stellt eine in Wasser unlösliche, farblose, an der Luft rauchende, flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruch dar, die das spezif. Gewicht 1,1051 bei 20° C. und den Siedepunkt 50,9° zeigt und unter Salzsäureabspaltung leicht zersetzbar ist. Aus diesem Grunde wird das Azetylchlorid nur wenig als Azetylierungsmittel bei der Herstellung der Zelluloseazetate angewendet. Seine Gewinnung erfolgt durch Erwärmen von 9 Teilen Eisessig mit 6 Teilen Phosphortrichlorid nach der Gleichung $3\,CH_3COOH + 2\,PCl_3 = 3\,CH_3COCl + 3\,HCl + P_2O_3$ oder billiger durch Einleiten von Chlorgas unter Kühlung in ein Gemisch von Essigsäure und Schwefelblüte bis zur Sättigung, darauffolgendes Destillieren und Rektifizieren des erhaltenen Produktes. An Stelle der Essigsäure können auch vorteilhaft essigsaure Salze verwendet werden. Folgende Gleichungen veranschaulichen den hierbei stattfindenden Vorgang:

$$SCl_4 + 2\,CH_3COOH = 2\,CH_3COCl + 2\,HCl + SO_2$$
$$SCl_4 + 2\,CH_3COONa = 2\,CH_3COCl + 2\,NaCl + SO_2.$$

Außer den genannten Azetylierungsmitteln werden zur Zelluloseazetatherstellung noch Kondensations- oder Kontaktsubstanzen benutzt, welche die Reaktion begünstigen. Ohne diese Zusatzstoffe geht der Azetylierungsprozeß nur schwierig oder gar nicht von statten. Als derartige Kontaktkörper dienen z. B. Schwefelsäure, Benzolsulfosäure, Benzolsulfinsäure, Phenolsulfosäure, die drei Chloressigsäuren, Dimethylsulfat, Phosphorsäure usw.

Bei dem Zusammenbringen von Zellulose, Azetylierungs- und Kondensationsmittel, z. B. Schwefelsäure, tritt alsbald eine sehr lebhafte Reaktion ein, die von starker Wärmeentwicklung begleitet ist. Letztere kann bei nicht richtig geleiteter Fabrikation unter Umständen nachteilige Wirkungen hervorrufen, indem bei hoher Temperatur leicht Zersetzungs- oder wertlose Produkte entstehen können. Es ist daher von großer Wichtigkeit, durch geeignete Kühlung für die richtige Temperatur der Reaktionsmasse Sorge zu tragen. Am günstigsten hat sich eine, etwas über Zimmertemperatur liegende Temperatur erwiesen. Der Zufluß der Azetylierungsflüssigkeit soll möglichst langsam und in kleinen Portionen zur Zellulose erfolgen, wobei das Gemisch zweckmäßig ständig gerührt wird. Ein anderes Mittel, den Azetylierungsprozeß bei möglichst niedrigerer Temperatur günstig verlaufen zu lassen, besteht in dem Zusatz von bestimmten Verdünnungsmitteln, z. B. Eisessig, Toluol, Nitrobenzol, Benzylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff u. a. zu den Azetylierungsgemischen. Die erfolgte Bildung des Endproduktes wird durch wiederholte Entnahme von Proben während des Herstellungsprozesses erkannt; alsdann wird die Reaktionsmasse durch Zusatz einer größeren Menge Wasser unterbrochen. Das Endprodukt ist je nach der Art des angewandten Verfahrens und Verdünnungsmittels von verschiedenen Eigenschaften. Wurde z. B. Eisessig als Verdünnungsmittel benutzt, so fällt durch Wasser eine Azetylzellulose von sandigem und feinkrümeligem Aussehen nieder. Außer Wasser können auch andere Flüssigkeiten als Fällungsmittel Gebrauch finden, in denen die Azetylzellulosen unlöslich sind. Solche Stoffe sind z. B. Alkohol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, ferner zugleich als Neutralisationsmittel für freie Säuren geeignete Stoffe, wie Ammoniumkarbonat

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 19 (1906). 993.
[2]) Ebenda, 1306.



und Anilin. Ist die Anwendung von solchen Neutralisationsmitteln nicht vorgesehen, so muß das Endprodukt von anhaftender Säure durch wiederholtes Auswaschen und Pressen befreit werden. Es stellt nach dem hierauf noch vorzunehmenden Trocknen bei möglichst niedrigerer Temperatur die Handelsware vor.

Ueber die Herstellungsverfahren der Zelluloseazetate liegt bereits eine reichhaltige Patentliteratur vor. Die wesentlichsten Verbesserungen bei der Fabrikation jener Produkte bestehen in folgendem: Direkte Verwertung der Reaktionsmasse ohne Auswaschen oder Fällen (D. R.-P. 180666 und 180667); Verbilligung bei der Anwendung der Azetylierungs- und Verdünnungsmittel, indem jene, z. B. Essigsäureanhydrid, bei einem Verfahren wiedergewonnen werden können (Franz. Patent 371456); Gewinnung von Azetylzellulosen, welche die Struktur und Widerstandsfähigkeit der ursprünglich verwandten Zellulose beibehalten (D. R.-P. 200916, 224330; Franz. Pat. 374370); Verwendung von Neutralsalzen oder Monobasen flüchtiger Mineralsäuren an Stelle der schädliche Nachwirkungen zeigenden Schwefelsäure (Franz. Pat. 373994); Verwertung neuer Lösungsmittel von wesentlich niedrigerem Siedepunkt (Engl. Pat. 10932/1910; Amer. Pat. 972464).

Das nach dem einen oder anderen Verfahren erzeugte Zelluloseazetat ist in seinen Eigenschaften oft recht verschieden; es bildet keinen chemisch einheitlichen Körper, sondern stets Gemische verschiedener Azetylierungsprodukte der Zellulose, da jene entweder gleichzeitig nebenher entstehen oder erst allmählich durch Uebergänge von der einen zur anderen Art gebildet werden. So treten z. B. bei niedriger Temperatur und kurzer Einwirkungsdauer des Azetylierungsmittels anfangs in Wasser lösliche, später wasserunlösliche, aber alkohollösliche, zuletzt chloroformlösliche Produkte auf. Die in den Handel gelangende, meist chloroformlösliche Azetylzellulose stellt gewöhnlich eine gelbgraue bis gelblichweiße, krümelige, lockere Masse dar, die außer in Chloroform noch besonders in Azetylentetrachlorid (Tetrachloräthan) nach D. R.-P. 175379, ferner in Di- und Epichlorhydrin, Aethylenchlorhydrin, Pyridin, Eisessig, Phenol, Buchenteerkreosot, Aethylbenzoat, Methylrhodanid, in einer Mischung von Alkohol und Dichloräthylen (Engl. Pat. 16932 v. 1910), Methylformiat (Amer. Pat. 972464), Ameisensäure (D. R.-P. 237718) und anderen Stoffen löslich ist. Eine andere Handelsmarke, meist in Gestalt eines feinen weißen Pulvers, bildet die in Azeton lösliche Azetylzellulose. Sie löst sich außer in Azeton besonders auch in Methyläthylketon, Di- und Epichlorhydrin, Nitromethan (D. R.-P. 201907), Methylrhodanid, Pyridin u. a. Stoffen. Ihre Herstellung erfolgt beispielsweise nach dem Amer. Pat. 838350 v. G. W. Miles in der Weise, daß eine Oxydation der Zellulose während und selbst vor der Azetylierung vermieden wird. Es wird Essigsäureanhydrid mit trockener Zellulose in Gegenwart von Schwefelsäure als Kondensationsmittel zusammengebracht. Wenn das Zelluloseazetat sich gebildet hat und noch in Lösung befindlich ist, wird etwas Wasser, ungefähr 10%, jedoch nur soviel, als notwendig ist, um eine vollständige Fällung zu erhalten, zugesetzt, um eine leichte Hydratisation hervorzurufen. Nach einiger Zeit ist diese beendet, worauf das Produkt mit einer großen Menge Wasser gefällt, alsdann gut ausgewaschen, ausgepreßt und getrocknet wird. Das entstandene Erzeugnis ist in Azeton von 99,5% völlig löslich.

Alkohollösliche Azetylzellulosen werden nach Patenten der Elberfelder Farbenfabriken, z. B. D. R.-P. 185837, hergestellt und als Träger lichtempfindlicher Schichten für photographische Zwecke empfohlen. Wasserlösliche Azetate hydroliserter Zellulosen sind z. B. nach D. R.-P. 222450 gewinnbar. Derartige Produkte lösen sich auch in Glyzerin.

Die bemerkenswertesten Eigenschaften der Azetylzellulose sind ihre Unempfindlichkeit gegen Wasser, die sie für die Verwendung als künstliche Textilfaser in hervorragendem Maße brauchbar macht. Weiterhin ist sie vermöge ihrer hohen Dielektrizitätskonstante als Isoliermaterial für die Elektrotechnik ganz ausgezeichnet geeignet. Sie übertrifft als solches den Kautschuk und die Guttapercha. Die Dielektrizitätskonstante ist von A. Campbell[1]) zu 4,7 für lufttrockenes, zu 3,9 für getrocknetes Zelluloseazetat, bezogen auf Luft = 1, ermittelt worden. Eine andere wertvolle Eigenschaft besitzt die Azetylzellulose in der etwa zwischen Zelluloid und Leder liegenden Weichheit, großen Geschmeidigkeit und Biegsamkeit, bei zugleich vorhandener Festigkeit, sowie in der Fähigkeit außerordentliche dünne, durchsichtige Häutchen bilden zu können. Von den Zelluloidfolien unterscheiden sich die aus Azetylzellulose gefertigten Folien dadurch, daß letztere nur schwer entflammbar sind, sich erst direkt in der Flamme entzünden lassen, dann zwar verbrennen, aber nach Entfernung aus der Flamme von selbst auslöschen, während Zelluloid unter gleichen Bedingungen weiterbrennt. Der Verbrennungsrückstand ist bei Azetylzellulose eine zuerst klebrige Masse, die später hart wird und harzige Beschaffenheit zeigt, bei Zelluloid hingegen eine krümelige, trockene Masse.

Gegen chemische Einflüsse ist die Azetylzellulose bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig; Temperaturen bis zu etwa 150° C. widersteht sie ziemlich lange, dagegen wirken überhitzter Wasserdampf, Säuren und Alkalien bei erhöhter Temperatur zersetzend unter Abspaltung von Essigsäure ein. Eine wichtige Eigenschaft, die nur der in mancher Hinsicht ähnlichen, jedoch explosiven Nitrozellulose zukommt, das leichte Gelatinierungsvermögen, besaß die Azetylzellulose bisher nicht. Erst durch die seit kurzem von A. Eichengrün unternommenen Versuche wurde ein neuer Weg zur Herstellung von Zelluloseazetatlösungen gefunden, die selbst in relativ geringer Konzentration leicht gelatinieren und zur Erzeugung plastischer Massen hervorragend geeignet sind.

Das angeblich mit vielen Schwierigkeiten verbundene Färben der Zelluloseazetatfäden läßt sich nach mehreren, in letzter Zeit erteilten Patenten leicht bewerkstelligen. Nach dem Verfahren der Akt.-Ges. für Anilinfabrikation (D. R.-P. 193135) gelangen z. B. Teerfarbstoffe in einem mit Azeton, Eisessig oder Methylalkohol versetzten Bade zur Verwendung. Im D. R.-P. 198008 wird die Eigenschaft der Azetylzellulose, Amine oder Phenole aufzunehmen, zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser benutzt. Beispielsweise werden Kunstfäden aus Zelluloseazetat drei Stunden in einer 2%igen wässrigen Anilinlösung belassen, hierauf kurz mit Wasser gespült und etwa drei Minuten in einer 2%igen angesäuerten Nitritlösung diazotiert. Die so behandelten Kunstfäden geben mit Anilin in bekannter Weise Anilingelb, mit β-Naphtholnatriumlösung Sudan I, mit Kaliumbichromat Anilinschwarz. Ein anderes Verfahren zur Herstellung von gefärbten azidylierten Zellulosederivaten ist durch D. R.-P. 237210 geschützt. Zellulose oder deren Umwandlungsprodukte, wie z. B. Hydro- oder Oxyzellulose, werden zuerst gefärbt und darauf der Azetylierung unterworfen. Als Farbstoffe kommen besonders Algolfarben, Indanthrenfarben und Schwefelfarbstoffe in Betracht.

Aus der Reihe der wissenschaftlichen Untersuchungen über die Azetylzellulosen mögen nur die folgenden herausgegriffen sein. Cross, Bevan und Briggs beschrieben[2]) eine neue Klasse von Zelluloseestern, die sie als Zellulose-Azetosulfate bezeich-

[1]) Proc. royal Soc. 1906, 196.
[2]) Ber. D. chem. Ges. 38 (1905), 1859.



neten. Sie werden erhalten, wenn man die übliche Azetylierung bei Gegenwart von etwas mehr Schwefelsäure vornimmt. Die entstehenden Verbindungen sind anfangs wasserlöslich, aber alkoholunlöslich, dann alkohollöslich und azetonlöslich, dafür aber wieder alkoholunlöslich. — C. Häussermann[2]) stellte Versuche über das Verhalten von Azetylzellulose zu Salpetersäure an. Es wurden hierbei Produkte erhalten, die Nitrogruppen enthielten und einen Stickstoffgehalt bis zu 11,5% zeigten. — Das Reduktionsvermögen der Verseifungsprodukte einer größeren Reihe nach den verschiedensten Verfahren gewonnenen Azetylzellulosen prüfte C. G. Schwalbe.[3]) Die Ergebnisse sind kurz folgende: Die Verfahren zur Herstellung von Zelluloseazetaten nach Lederer und Fr. Bayer & Co. sind ihrem chemischen Mechanismus nach identisch, da die Werte für die Reduktionskraft der Verseifungsprodukte aus Azetylzellulosen nach Bayer und Lederer unter sich annähernd gleich sind und mit den für typische Hydrozellulosen gefundenen übereinstimmen. Bei dem Azetylierungsverfahren nach Mork mittels aromatischer Sulfonsäuren (Phenol- oder Naphtholschwefelsäure) wird deren azetylierende Wirkung durch Bildung freier Schwefelsäure erklärt. Bei dem Verfahren von Knoll durch Einleitung der Azetylierung mittels neutraler Salze wird ebenfalls Hydrolyse durch Mineralsäure, die aus dem Neutralsalz entsteht, bewirkt. — Untersuchungen über die Azetylierung wurden von D. J. Law[3]) ausgeführt. Dieser Autor prüfte die Wirkung des von Cross, Bevan und Briggs vorgeschlagenen Azetylierungsmittels, bestehend aus 100 g Essigsäureanhydrid, 30 g Zinkchlorid und 100 g Eisessig. Zellulose liefert bei gewöhnlicher Temperatur mit 100—200% dieses Mittels unter Gewichtszunahme von 20—40% ein langsam entstehendes Azetat. Bei 36stündigem Erwärmen von Zellulose mit der 5fachen Menge des genannten Azetylierungsmittels erfolgt völlige Lösung und Bildung von Zellulosetriazetat. — Ueber die Kolloidnatur der Azetylzellulose berichtete E. Knoevenagel in der Sitzung der Heidelberger chem. Gesellschaft am 17. Februar 1911. Während Triazetylzellulose von reinem Wasser unmeßbar gequollen wird, findet durch sehr viele Gemenge organischer Flüssigkeiten und durch Lösungen organischer und teilweise auch anorganischer Stoffe in Wasser eine verschieden stärkere Quellung statt. Weiterhin wurde gezeigt, daß die Aufnahme von Farbstoffen nahezu proportional den Quellungsgraden ist. Bezüglich der Verseifung der Azetylzellulose durch wässrige Alkalien wurde festgestellt, daß jene dem Quellungsgrade entsprechend mehr oder weniger rasch vor sich geht, indem sie bei stark gequollenen Azetylzellulosen durch $\frac{n}{2}$-Kalilauge schon bei Zimmertemperatur in wenigen Stunden quantitativ verläuft. Auf diese Tatsache läßt sich eine Methode zur Bestimmung der Azetylzahl in den Azetylzellulosen gründen.

In analoger Weise, wie die Zelluloseazetate hergestellt werden, können auch Zelluloseester homologer Fettsäuren gewonnen werden. Wird z. B. das Essigsäureanhydrid durch Propionsäure — oder Buttersäureanhydrid ersetzt, so resultieren Zellulosepropionate (Propionylzellulosen) oder Zellulosebutyrate (Butyrylzellulosen). Solche Ester (Propionsäureester) können beispielsweise nach dem Franz. Pat. 368738 hergestellt werden, indem 2,5 Teile Zellulose, 8 Teile Monochloressigsäure und 8 Teile Propionsäureanhydrid in Reaktion gebracht werden. Das entstandene Produkt ist in Methyläthylketon, Essigester, Benzol, Xylol löslich und gibt mit warmem Alkohol in der Kälte gelatinierende Lösungen. Aehnlich verhält sich der in entsprechender Weise zu gewinnende Zellulosebuttersäureester. In der Patentschrift D. R.-P. 206950 finden sich u. a. einige Beispiele, betreffend die Herstellung von Propionyl- bzw. Butyrylzellulose. Man läßt die betreffenden Säureanhydride bei Gegenwart von Neutralsalzen auf Zellulose einwirken; man trägt z. B. 1 Teil Zellulose (Watte) in ein Gemisch von 5 Teilen Propionsäureanhydrid und 5 Teilen Eisessig mit 0,2 Teilen Ammoniumsulfat ein, erhitzt das Ganze auf etwa 70° C. Es bildet sich nach einiger Zeit eine klare Lösung der Propionylzellulose. Die Ester dieser höheren Fettsäuren zeichnen sich durch größere Löslichkeit und Geschmeidigkeit vor dem Zelluloseazetat aus, stehen aber im Preise erheblich höher als jenes und besitzen außerdem noch die üble Eigenschaft, den sehr unangenehmen und haftenden Geruch der betreffenden höheren Fettsäuren erkennen zu lassen.

Während die Zelluloseester jener höheren Fettsäuren bereits in älteren Patentschriften erwähnt wurden, ist merkwürdigerweise den Zelluloseestern der ersten Fettsäure, der Ameisensäure, (Zelluloseformiaten oder Formylzellulosen) erst in den letzten Jahren eine größere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Außer einigen theoretischen Arbeiten hierüber, von denen diejenige von E. Berl und W. Smith jun.[1]) hervorgehoben zu werden verdient, ist besonders die Patentliteratur mit Vorschlägen zur Herstellung dieser Zelluloseester reich versehen. Nachstehend soll der wesentliche Inhalt einiger hierauf bezüglicher Patente wiedergegeben werden. Nach den ersten patentierten Verfahren, D. R.-P. 189836 und 189837 von 1906, gewinnt die J. B. Bemberg A.-G. Zelluloseformiate durch Behandeln von Zellulose bei Gegenwart von Schwefelsäure oder besser von gasförmiger Salzsäure mit Ameisensäure; bei Anwendung von Salzsäure wird ein Zerfall des Zellulosemoleküls vermieden, der bei Benutzung von Schwefelsäure schon nach kurzer Zeit eintritt. Die Nitritfabrik A.-G. in Köpenick verfährt nach den D. R.-P. 219162 und 219163 derart, daß Zellulose in Schwefelsäure von etwa 55° Bé. gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt, ausgewaschen und in Ameisensäure gelöst wird. Die Anwendung der Schwefelsäure kann auch umgangen werden, wenn man Zellulose in Mischungen von Ameisensäure und Zinkchlorid auflöst. Die entstehenden Zelluloseformiate sind Gemische von Mono-, Di-, und Triformiat. Hydrozellulosen, die bei der Kunstseidenfabrikation abfallen, mittels konzentrierter Ameisensäure direkt zu formylieren, empfiehlt die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. im D. R.-P. 233589.

Eine weitere Gruppe von Zelluloseestern, mit karbocyklischem Kern, sind die Arylsulfosäurezelluloseester. Sie werden nach D. R. P. 200334 dadurch gewonnen, daß man auf alkalilösliche, hydratisierte Zellulose, die z. B. aus Baumwolle, Papierzeug usw. durch Behandlung mit Zinkchlorid und Salzsäure oder mit Kupferoxydammoniak hergestellt wird, Arylsulfochlorid einwirken läßt. Der in der Patentschrift als Beispiel angeführte Paratoluolsulfosäurezelluloseester bildet ein weißes, amorphes Pulver, das in Eisessig, Chloroform, Epichlorhydrin und Essigester löslich ist und nach dem Verdunsten der Lösungsmittel ein durchsichtiges klares Häutchen liefert. (Forts. folgt.)

[1]) Chem.-Ztg. 29 (1905), 667.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910), 433—441.
[3]) Chem.-Ztg. 32 (1908) 265—66.

[1]) Ber. D. chem. Ges. 40 (1907), 903.



Ueber Terpentinölersatzmittel.

Von Prof. Max Bottler in Würzburg.

Bekanntlich vermag die Produktion des natürlichen Terpentinöles den stets wachsenden Ansprüchen der Lack- und Farbenindustrie schon längst nicht mehr zu genügen. Es sind deshalb — in erster Linie aus dem genannten Grunde — in letzter Zeit eine Reihe von Surrogaten in den Handel gebracht worden, welche dazu dienen sollen, natürliches Terpentinöl zu ersetzen. In chemischer Beziehung stellt das Terpentinöl ein Gemenge dar, welches hauptsächlich aus verschiedenen Arten von Pinenen besteht. Letztere sind Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$; sie besitzen ein spezifisches Gewicht von 0,85 bis 0,87 und sieden bei 155 bis 160° C. Die im Handel befindlichen Terpentinölsurrogate sind hauptsächlich Destillate, welche man aus geeigneten Petroleumsorten gewinnt. Die reinen Benzindestillate (Petroleumbenzine) werden nicht selten mit Benzol (Steinkohlenteerbenzin) verschnitten. Es kommen aber auch noch Destillationsprodukte vor, welche nur aus Steinkohlen, Braunkohlen und bituminösen Schiefern erzeugt wurden. Bei der Herstellung von Terpentinölersatzmitteln werden in den meisten Fällen behufs annähernder Erreichung der dem Terpentinöl eigenen Dichte die Destillate miteinander gemischt. In chemischer Beziehung unterscheiden sich, wie schon aus obigen Darlegungen ersichtlich ist, die Terpentinölsurrogate dadurch von den Terpentinölen (einschließlich des Kienöles und der Harzdestillate), daß sie hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe (gewöhnlich Benzine genannt) und aus sogenannten zyklischen Kohlenwasserstoffen (bezw. deren Abarten)[1]) bestehen. Petroleum (in seinen verschiedenen Sorten) und in minderem Maßstabe Steinkohlenteer sind die ursprünglichen Materialien, welche man zur Erzeugung von Terpentinölersatz verwendet. Die Fabrikanten der Terpentinölsurrogate (Petroldestillate, Benzole) sind im allgemeinen nur darauf bedacht, die technischen Eigenschaften des Terpentinöles (Lösungsfähigkeit, Trockenkraft usw.) nachzuahmen; sie haben darauf Verzicht geleistet, dem Ersatzprodukt eine ähnliche chemische Zusammensetzung zu geben wie sie das Terpentinöl besitzt. Nicht selten fügt man den Terpentinölsurrogaten einen gewissen Prozentsatz echtes Terpentinöl bei; infolge des Zusatzes des letzteren tritt dann auch eine bleichende Wirkung ein und das sogenannte Nachdunkeln der mit Ersatzmitteln verdünnten Lackprodukte wird aufgehoben. Außer den Petroldestillaten kommen im Handel mitunter Terpentinölsurrogate vor, welche aus Kienölen und Harzdestillaten bestehen. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung dieser Präparate ist zu bemerken, daß sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe (Pinene) enthalten. A. Poulverel (Paris)[2]) gewinnt sogenanntes synthetisches Terpentinöl durch intensivere Ausnützung des natürlichen Rohstoffes. Er benützt zur Zeit die Harze (von Pinus maritim., Strandkiefer), welche das natürliche (französische) Terpentinöl liefern; es sollen jedoch auch andere Fichtenharze (Kolophonium) verwendet werden können. Während jedoch die Ausbeute an natürlichem Terpentinöl bisher nur 3 bis 12°/o beträgt, werden bei dem neuen Verfahren 85°/o des Materials ausgenützt. Das natürliche Terpentinöl umfaßt nur diejenigen Pinengruppen, welche sich in fertiger Form im Harz vorfinden, während die zurückbleibenden Harzmoleküle (nach Poulverel) noch Pinenkerne enthalten, die in eine Form übergeführt werden können, daß sie sich zu Pinenen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ vereinigen und auf die übliche Weise bei fraktionierter Destillation übergehen und sich verdichten lassen. Die neue Methode ist eine synthetische; eine Umgruppierung der Moleküle bewirkt das Zusammentreten der gleichen Pinene, wie sie bei 155 bis 165° aus dem natürlichen Terpentin übergehen und das Terpentinöl bilden. Es können nach dem Poulverel'schen Verfahren Produkte erzielt werden, welche ähnlich wie die Harzessenzen (Pinoline) riechen, ein spez. Gewicht von ca. 0,895 (franz. Terpentinöl 0,864) aufweisen und in Bezug auf Lösungsfähigkeit, Trockenkraft usw. den natürlichen Produkten im allgemeinen gleichkommen.

Von den gegenwärtig im Handel vorkommenden Terpentinölersatzmitteln sind zunächst diejenigen zu nennen, welche in der Hauptsache Destillate von amerikanischem (pennsylvanischem), russischem (Baku), österreichischem (galizischem), rumänischem und Borneo-Petroleum (Borneo-Naphtha) darstellen. Mitunter besteht ein Terpentinölersatz auch aus einer Fraktion des Steinkohlenteerdestillates. Hieher gehört das unter dem Namen „Schwerbenzol" oder „Solvent-Naphta" im Handel befindliche Produkt. Nicht selten werden (wie schon oben erwähnt wurde) die Petroldestillate mit Steinkohlenteerdestillaten verschnitten. Weniger kommen die Terpenkohlenwasserstoffe (Gemische) in Betracht. Terpentinöl, raffiniertes Kienöl, Kampheröl und verschiedene ätherische Oele, sowie auch Mirbanöl (Nitrobenzol) und Terpineol werden in vielen Fällen den oben erwähnten Destillaten beigemischt; es dienen letztere Mittel nicht nur zu Parfümierungszwecken, sondern auch zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Surrogate. Es bestehen z. B. die sogenannten „Patentterpentinöle"[1]) größtenteils aus Benzin und einer geringen Menge Terpentinöl zur Verdeckung des Benzingeruches. Auch ein im Handel unter der Bezeichnung „Turpelson"[2]) vorkommender Terpentinölersatz enthält vorwiegend Mineralöldestillate und etwas Terpentinöl; dieses Surrogat riecht nach Benzin. Das mitunter als Zusatz verwendete Kampheröl besteht — nach H. Joshida — aus einem Gemisch von zwei Terpenen mit Kampher und Kamphorogenol. Das eine der Terpene ist chemisch identisch mit dem Terebenten des französischen Terpentinöles und das andere sehr wahrscheinlich identisch mit dem Citren aus Zitronenöl. Das weiße Kampheröl (spez. Gewicht 0,890) stammt aus Japan; es wird nur zum Parfümieren von Terpentinölersatzmitteln benützt, wie schon früher bemerkt wurde. In den meisten Fällen gelingt es nicht, den Benzingeruch derart zu verdecken, daß er nicht mehr zu erkennen ist. Betreffs des oben genannten Schwerbenzols ist zu erwähnen, daß durch Einatmen dieses Produktes schwere Gesundheitsschädigungen, ja selbst Todesfälle[3]) verursacht werden können. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist Benzol überhaupt giftiger als Benzin. Wenn auch die Möglichkeit vorliegt, durch Mischung von Petroldestillaten mit geeigneten Steinkohlenteerdestillaten Präparate zu erzielen, welche brauchbare Terpentinölersatzmittel darstellen, so sollte doch aus hygienischen Erwägungen diese Art der Herstellung ausgeschaltet werden. Es dürfte hier noch anzuführen sein, daß Benzin (Petrolbenzin) — in kleineren Quantitäten eingeatmet — kaum ernste Gesundheitsstörungen hervorruft. Gegenwärtig stellt man an ein dem Terpentinöl gleichwertiges Surrogat folgende Anforderungen:

[1]) Techn. Mitteilungen für Malerei XXVIII. 7. p. 59.
[2]) G. Roos, Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 1909. H. 2.

[1]) E. Schäfer (Hamburg'sche Gewerbeinspektion 1910).
[2]) Seifens. Ztg. 1910, Nr. 48, p. 1353.
[3]) Zeitschr. f. Unt. d. Nahr.- u. Genußm., Bd. 19, H. 7.

1. Völlige oder nahezu völlige Farblosigkeit, damit die Färbung der Lacke nicht nachteilig beeinflußt wird;
2. gleichmäßige, nicht zu rapide Verdunstungsfähigkeit;
3. nicht größere Feuergefährlichkeit wie Terpentinöl;
4. möglichste Geruchfreiheit bezw. nicht unangenehmer Geruch;
5. Scheinfreiheit;
6. im ganzen gleich gute Lösungsfähigkeit wie Terpentinöl;
7. nicht zu niedriges spezifisches Gewicht.

Vorliegenden Anforderungen sucht die deutsche Industrie nach Möglichkeit nachzukommen.

Mit Ausnahme des früher erwähnten Terpentinölersatzes, der sich bei der Prüfung als „Solvent-Naphtha" oder „Schwerbenzol" erwies und eine gelbliche Färbung hatte, waren alle untersuchten Terpentinölersatzmittel (unter anderen Dapentin der Deutsch-Amerikan. Petroleum-Gesellschaft in Hamburg und Nürnberg, Maiköl oder japanischer Terpentinölersatz von Gustav Ruth, chem. Fabrik in Wandsbek, Sangajol der Sangajolwerke in Düsseldorf-Reisholz, Terpentinölersatz I und II von Dr. Lippert, Lackfabrik in Halle a. S., Patent-Turpentine v. L. Banner & Co. in Liverpool, Turpelson,[1]) Terpentane[2]) usw., wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Die Färbung der Lacke wird bei Verwendung solcher Surrogate nicht beeinträchtigt.

In manchen Kreisen hegt man die Ansicht, daß Lacke, zu deren Verdünnung bezw. Herstellung man Terpentinölersatzmittel (Maiköl, Sangajol, Dapentin etc.) verwendet, nach einiger Zeit eine dunklere Färbung annehmen. Auf Grund einer Reihe von Versuchen, welche ich mit geeigneten Lackmischungen bezw. Verdünnungen ausführte, kann konstatiert werden, daß dies nicht der Fall ist. Bezüglich des Sangajols wurde dies anderenorts[3]) eingehend besprochen. Hinsichtlich der Verdunstungsfähigkeit entsprachen die untersuchten Terpentinölersatzmittel — im Vergleich mit Terpentinöl — im allgemeinen den Anforderungen. Sie verdampften meist ganz gleichmäßig und nicht rapid; auf mattem Glas blieb kein Rückstand. Es verflüchtigten sich z. B. Sangajol (Test 21°) und Terpentinölersatz II am raschesten, sie brauchten etwa die gleiche Zeit; dann folgen in Bezug auf Verdunstungsfähigkeit (mit im ganzen geringen Zeitdifferenzen) Terpentinölersatz I, Dapentin, Maiköl oder japanischer Terpentinölersatz, Sangajol (Test 30°) und Terpentinöl bester Qualität. Da die Ersatzmittel bei der Verdampfung auf Papier keinen Fettrand und keinen Fleck hinterließen, so waren sie frei von fettigen und öligen Bestandteilen. Bei Verdampfungsversuchen, die mit Terpentinöl und mit Kienöl ausgeführt wurden, fand man, daß sich beide in kleinen, offenen Schalen in drei Tagen verflüchtigten und dabei verharzten; der verharzte Rückstand war bei Kienöl größer wie bei Terpentinöl.[4]) Wenn man Terpenkohlenwasserstoffe (Gemische), die auch als Ersatzmittel für Terpentinöl dienen sollten, in dünnen Schichten auf Glasplatten ausgoß und verdampfen ließ, so verhielten sie sich ähnlich wie Terpentinöl bezw. Kienöl. Beim Verdunsten in offener Schale hinterläßt altes Terpentinöl einen sehr erheblichen Rückstand (mitunter fast 30%); Eibner gibt sogar über 30% an. Die als Ersatz für Terpentinöl im Handel vorkommenden Produkte sind solchem altem Terpentinöl bedeutend überlegen. Die harzigen und klebenden Rückstände bleiben bei Verwendung eines alten Terpentinöls im Lacke, und es kann dann das Trocknen des Lackes nicht in normaler Zeit und Weise erfolgen.

[1]) Seifens. Ztg. 1910, Nr. 48.
[2]) Utz. Seifens. Ztg. 1906.
[3]) Techn. Mitteilg. f. Malerei.
[4]) Vergleiche L. E. Andés, Surrogate der Lackfabrikation, Wien, A. Hartlebens Verlag.

Bezüglich der Feuergefährlichkeit der im Handel befindlichen Terpentinölersatzmittel dürfte anzunehmen sein, daß sie im ganzen den jetzt geltenden Anforderungen entsprechen. Es besitzt z. B. das Destillat der Borneonaphtha, welches als „Sangajol 30" im Handel erhältlich ist, einen Flammpunkt von 30° C.; Terpentinölersatz I und II (Dr. Lippert, Halle a. S.)" weisen Entflammungspunkte zwischen 30 und 31° C. auf; „Maiköl oder japanischer Terpentinölersatz" (G. Ruth, Wandsbek-Hamburg) besitzt einen Flammpunkt, der zwischen 32 und 33° C. liegt. Die Flammpunkte dieser Surrogate kommen denen der echten Terpentinöle (amerikanisches oder französisches) sehr nahe, denn letztere weisen Flammpunkte von 33° C. und 35,5° C. auf.

Ersatzmittel für Terpentinöl, deren Flammpunkt (Test) unter 21° liegt, können in offener Schale mittels eines Zündhölzchens sofort entzündet werden. Es ergab sich, daß alle geprüften Terpentinöl-Surrogate erst dann zur Entflammung gebracht werden konnten, wenn durch die Flamme des Zündholzes die Temperatur entsprechend erhöht war.

Hinsichtlich der Siedegrenzen sollen die Surrogate den Terpentinölen möglichst nahekommen. Die Siedepunkte der Terpentinöle liegen im allgemeinen zwischen 155 und 180° C.; es konnten jedoch die meisten der geprüften Terpentinölsorten schon bei einer Temperatur von 155 bis 162° C. zum Sieden gebracht werden. Von den Terpentinölersatzmitteln entsprechen nur solche, deren Siedegrenzen sich zwischen engen Grenzen (ca. 130 bis ca. 185° bezw. 190°) bewegen, den Anforderungen der Praxis. Nur eines der geprüften Terpentinöl-Surrogate begann schon bei ca. 120° zu sieden und bei 130° zu destillieren; bei den anderen lag die obere Siedegrenze höher. Die Siedegrenzen liegen z. B. bei Sangajol (Test 21°) zwischen 130° und ca. 170° C., bei Terpentinölersatz I zwischen 137° und 163°, bei Terpentinölersatz II zwischen 139° und 161° C., bei Dapentin zwischen 140° C. und 190° C., bei Sangajol (Test 30°) zwischen ca. 145° C. und 185° C., bei Maiköl oder japanischem Terpentinölersatz zwischen ca. 145° und 190° C. Die Differenz der oberen Siedegrenze beträgt zwischen Terpentinöl und a) Sangajol (21 Test) 25° C., b) Terpentinölersatz I und II (Dr. Lippert, Halle a. S.) 18° bezw. 16° C., c) Dapentin 15° C., d) Sangajol (30 Test) 10° C. und e) Maiköl (G. Ruth, Wandsbek) 10° C. Alle vorgenannten Surrogate entsprechen den Anforderungen.

Die Terpentinöl-Ersatzmittel, welche Petroldestillate etc. sind, riechen meist mehr oder minder benzinartig; bei manchen macht sich daneben ein schwacher eigenartiger, an Terpentinöl und andere ätherische Oele erinnernder Geruch bemerkbar. Surrogate, welche Terpenkohlenwasserstoffe (Gemenge) darstellen, besitzen einen terpentinartigen Geruch. Ein direkt unangenehmer Geruch war bei keinem der geprüften Terpentinöl-Surrogate wahrzunehmen. Nach dem Trocknen verschwand bei allen Ersatzmitteln der Geruch. Alle untersuchten Surrogate zeigten nicht den geringsten Mineralölschein (Fluoreszenz); sie waren, wie man schon oben erwähnte — mit einer Ausnahme — wasserhell.

Eine wichtige Eigenschaft eines guten Terpentinölersatzes ist die Lösungsfähigkeit. Von Späth[1]) wurde schon vor mehreren Jahren durch eingehende praktische Versuche festgestellt, daß die einzelnen Petroleumarten hinsichtlich ihres Lösungsvermögens für Harze und Lacke ein außerordentlich verschiedenes Verhalten zeigen. Ihre Qualifikation zur Herstellung von Terpentinölsurrogaten wird bedingt durch ihren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Je höher der Gehalt an letzteren ist, desto größer ist die Lösungsfähigkeit, je geringer der Prozentsatz, desto schlechter lösen sie. Auch anderweitig[2]) wird

[1]) Farben-Ztg. 1906, Nr. 5.
[2]) Oil and Col. Tr. Journ. XXXIII, p. 657.



ausgeführt, daß sich zu Terpentinölersatzmitteln am besten jene Petroleumsorten eignen, die reich an polymerisierbaren, zyklischen Kohlenwasserstoffen sind. Nach Eibner[1]) besitzen die ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe eine große Lösungsfähigkeit für Harze. Für die Bereitung von Terpentinölsurrogaten dürften sich deshalb asiatische Erdöle (Baku, Borneo usw.), da sie einen großen Prozentsatz an zyklischen Kohlenwasserstoffen enthalten, sehr gut eignen. Eibner konstatierte, daß das als Terpentinölersatz geschätzte „Sangajol“,[2]) welches durch Destillation aus Borneo-Petroleum gewonnen wird, nur zu ungefähr 40% aus wirklichen Benzinen besteht, während 60% ungesättigter Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Im Kgl. Materialprüfungsamte in Großlichterfelde angestellte Versuche haben ergeben, daß „Sangajol“ für Kopale und Kopallacke eine etwas größere Lösungsfähigkeit besitzt als Terpentinöl. Auch von anderer Seite (Wilhelmi[3]), Bottler[4]) wurde neuerdings konstatiert, daß „Sangajol“ ein gutes Lösungsvermögen für Harze aufzuweisen hat. Von anderen Terpentinölsurrogaten, die in Bezug auf Lösungsfähigkeit für Harze geprüft wurden, dürfte das „Maiköl“ oder der „japanische Terpentinölersatz[5])“ anzuführen sein, da auch von diesem Harze verhältnismäßig leicht gelöst werden. Wenn man an Stelle von Terpentinöl ungeeignete Ersatzmittel zum Verdünnen von Lacken verwendet, so scheiden sich aus letzteren — namentlich bei längerem Stehenlassen — Harze aus (Ausfladen). Auch aus Lösungen von Sikkativen setzen sich in solchen Fällen die gelösten Stoffe ab. Werden Kopallacke, welche nicht völlig ausgeschmolzenen Kopal enthalten, mit Terpentinöl verdünnt, so finden fast immer Ausscheidungen statt. Solche Fälle können natürlich auch beim Verdünnen derartiger Lacke mit Terpentinölersatzmitteln eintreten. Um Aufschluß darüber zu erhalten, wie sich die Terpentinölsurrogate beim Vermischen mit Lacken verhalten, wurden einige fette Kopallacke und auch Dammarlacke mit Ersatzmitteln in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Gemische nach längerem Stehenlassen geprüft. Es ergab sich, daß unter anderem Dapentin (D. A. P. G.), Maiköl oder japanischer Terpentinölersatz (G. Ruth, Wandsbek), Sangajol (Test 21°), Sangajol (Test 30°),[6]) Terpentinölersatz I und II (Lippert, Halle a. S.) mit den genannten Lacken anstandslos gemischt werden können. Eine Ausscheidung (Ausfladen) fand nicht statt.

Bezüglich des spezifischen Gewichtes der Terpentinölsurrogate ist zunächst anzuführen, daß — nach den bisherigen Erfahrungen — im allgemeinen eine Dichte, welche nicht unter 0,8 herabgeht, als ausreichend erscheint. Das spezifische Gewicht des Terpentinöles (0,85 bis 0,87) erreichen nur solche Terpentinölersatzmittel, welche frei von Petroldestillaten sind und meist aus technisch reinen Terpenen hergestellt werden. So besitzt z. B. das aus technisch reinen Terpenen erzeugte Terpentinölsurrogat „Terpentix“ eine Dichte von 0,862 bei 15° C und „Pinex-Terpentinöl“ (sogen. vegetabilisches Terpentinöl) eine solche von 0,864 bei 15° C.[1]) Die spezifischen Gewichte der Destillate solcher Petroleumsorten (amerikanisch-, russisch-, österreichisch-, Borneo-Petroleum), welche man am meisten zur Herstellung von Terpentinölsurrogaten verwendet, schwanken — nach neueren Feststellungen — zwischen 0,770 und 0,8165 (nicht 0,750 und 0,840, wie Spene angibt). Terpentinölersatz wird hauptsächlich durch Vermischen von Petroldestillaten hergestellt; in vielen Fällen fügt man dem Gemisch einen gewissen Prozentsatz Terpentinöl, raffiniertes Kienöl usw. bei, wie schon früher angegeben wurde. Wenn nur Petroldestillate miteinander gemischt werden, so läßt sich das spezifische Gewicht des Terpentinöles (0,857) nicht erreichen. Die Lackfabriken können Terpentinölersatz aus Mineralöl nur innerhalb einer gewissen Grenze zollfrei beziehen. Ueber ein spezifisches Gewicht von $D_{15} = 0,805$ darf die zollfreibezogene Ware nicht aufweisen. Die deutsche Industrie ist zur Zeit bestrebt, bei der Reichsbehörde eine Erhöhung des spezifischen Gewichtes auf 0,830 herbeizuführen. Auf Grund folgender Uebersicht erscheint die Annahme berechtigt, daß die im Handel vorkommenden Terpentinölersatzmittel — aus Petroldestillaten — im allgemeinen spezifische Gewichte aufzuweisen haben, die zwischen 0,785 und 0,825 liegen.

a) Bezeichnung des Terpentinölersatzes:	b) Spezif. Gewicht:	Fabrikant:
„Dapentin“	0,7843	Deutsch-Amerik. Petroleum-Gesellschaft.
„Sangajol 21“	0,8005	Sangajolwerke, Düsseldorf-Reisholz.
„Sangajol 30“	0,8013	„ „
„Turpenteen“	0,803	Dee Oil Company Lim. in London.
„Maiköl oder japanisch. Terpentinölersatz“	0,8040	Gustav Ruth, Chem. Fabrik in Wandsbek.
„Terpentinölersatz II“	0,8117	Dr. Lippert, Lackfabrik in Hale a. S.
„Terpentinölersatz I“	0,8128	„ „
„Turpelson“	0,8249	—

Bezüglich der Präparate „Terpentinölersatz I und II“ und „Turpelson“ ist zu bemerken, daß diese Surrogate vorwiegend aus Mineralöldestillaten bestehen und außerdem einen gewissen Prozentsatz Terpentinöl enthalten.

Es ist nicht unbedingt erforderlich, daß ein Terpentinölersatz die Dichte des Terpentinöls erreicht. Für die Anwendung in der Praxis genügt im allgemeinen das oben angegebene spezifische Gewicht. Ein besonderer Wert ist jedoch denjenigen Terpentinölersatzmitteln zuzuerkennen, deren spezifisches Gewicht nicht allzusehr unter die Dichte des Terpentinöles herabgeht.

[1]) Techn. Mitteilg. f. Malerei, XXVI, Nr. 16.
[2]) Sangajolwerke Düsseldorf-Reisholz.
[3]) D. F. Wilhelmi, Fabrik chem. Prod., Leipzig-Reudnitz.
[4]) Techn. Mitteilg. f. Malerei XXVIII, Nr. 8.
[5]) Gustav Ruth, Chem. Fabrik, Wandsbek-Hamburg.
[6]) Sangajolwerke in Düsseldorf-Reisholz.

[1]) Andés, Surrogate in der Lackfabrikation.

Ueber die Rückseitenfarbe des Linoleums.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz in Bremen IV.

Die Rückseite des Linoleums wird von seltenen Ausnahmen abgesehen immer mit einem roten, weniger häufig mit einem braunen Oelfarbenüberzuge zum Schutze der Jute gegen die Einwirkung der etwa aus dem Fußboden aufsteigenden Feuchtigkeit versehen, da die Jute die unangenehme Eigenschaft, im nassen Zustande leicht zu faulen und mürbe zu werden, besitzt[1]); es ist nämlich keine ungewöhnliche Erscheinung, daß Rohjuteballen, die in Ostindien usw. in nicht gehörig getrocknetem

[1]) E. Pfuhl, Die Jute und ihre Verarbeitung Bd. I, S. 89, 1888 und A. W. Hofmann, Bericht über die Entwicklung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehents. Bd. III, S. 56, 1877.



Maße zusammengepackt worden sind, beim Oeffnen und Auseinanderschlagen in Europa vollständig zu Pulver zerfallen [1]). Außerdem belädt sich die ziemlich empfindliche Jutefaser, deren normaler Wassergehalt durchschnittlich 14% beträgt [2]), welcher sich jedoch in mit Wasserdampf gesättigter Luft auf 34,25% steigern kann, sehr gern mit Feuchtigkeit. Eine Zerstörung des Jutegrundgewebes würde natürlich von einer bedeutenden Verminderung des Zusammenhaltes der Ware begleitet sein, daher war schon Walton frühzeitig auf Verhinderung solcher Zufälle bedacht. Bereits im Jahre 1863 gab er in seiner britischen Patentschrift Nr. 1037 bekannt, dass er das Grundgewebe mit einer Mischung, deren wesentlichste Bestandteile Oele, oxydierte Oele, Kaurikopal und Kolophonium ausmachen, bestreiche und da sein damaliger Vorschlag sich recht gut bewährt hat, so finden wir, daß die genannten Materialien noch heute zu diesem Zwecke durchgehends verwendet werden, wie ein Blick auf die vorstehende Tabelle lehren dürfte, welche

Kg	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ablauföl (Scum)	102	900	300	90	160	270
Gemahlenes Waltonöl	114	—	—	—	100	—
Gekochtes Leinöl	—	—	—	45	—	...
Kolophonium	38	100	80	40	55	80
Kaurikopal	32	40	25	7,5	—	25
Farbenreste v. d. Druckerei	—	—	15	10	—	25
Mennige	78	100	75	37,5	60	75
Glätte	—	45	—	—	—	—
Harzsaures Mangan	—	—	—	—	—	2
Lacksatz	—	—	—	5	—	--
Spanischbraun	—	100	—	—	—	—
Englischrot	126	—	65	50	35	60
Kreide	126	1000	300	155	300	310
Terpentinöl	8	—	25	—	—	—
Naphtha	268	—	—	—	150	—
Benzin	—	—	—	75	—	230

eine Sammlung von Rezepten umfaßt, die dem Vorschriftenschatze verschiedener Linoleumfabriken entlehnt wurden, also nicht etwa Musterbeispiele darbieten. Als einer der auffallendsten Mängel erscheint der übermäßig hohe Prozentsatz an Mennige und Glätte, aber er ist dem Umstande zuzuschreiben, daß man keinen anderen Rat wußte, um das in großen Mengen gebrauchte Ablauföl, welches man bei der Leinöloxydation nach dem Altwaltonverfahren als lästiges Nebenprodukt erhält, zum Trocknen zu bringen, ohne daß ein späteres Nachkleben zu befürchten wäre, welches bei den festzusammengerollten Linoleumbahnen unberechenbaren Schaden anrichten könnte. Wie schon früher erwähnt,[3]) besteht das Ablauföl zu einem guten Teile aus den Glyzeriden der Oelsäure usw., weshalb sein schlechtes Trocknen keine besonders überraschende Eigenschaft ist, und man kann es auch nicht gut entbehren, selbst wenn man dafür eine andere Verwendungsmöglichkeit hätte, indem man es vielleicht mit zu Linoleumzement verkochte, weil es nämlich sehr zähflüssig ist und sich deshalb zur Rückseitenfarbe vorzüglich eignet, auf welche nach ihrem Auffärben, obwohl sie noch ganz frisch ist, sofort mit schwarzer Stempelfarbe die Fabrikmarke des betreffenden Linoleumwerkes aufgedruckt werden muß, was nur dann möglich ist, wenn die zuerst aufgebrachte Farbe beträchtlich konsistenter ist als die zweitfolgende. Man könnte nun glauben, mit Mangansalzen weit besser zum Ziele zu kommen als wie mit Bleiverbindungen, was durch die Tatsachen sofort seine Bestätigung finden würde; der Ausführung dieses Vorhabens stehen aber in Kreisen der Linoleumfabrikanten verschiedene Vorurteile entgegen; denn erstens sieht man in der Mennige ein rotfärbendes Prinzip, ohne sich davon Rechenschaft zu geben, daß sie größtenteils durch das Kolophonium und das saure Oel in harzsaure und andere Salze umgewandelt wird und somit im angegebenen Sinne wenig wirksam sein kann, und zweitens hat sich die Meinung eingewurzelt, das Mangan zerfräße die Jute. In dieser Form ist die Behauptung, wie leicht einzusehen ist, unhaltbar, aber wie so häufig steckt hinter dergleichen praktischen Erfahrungen ein Körnchen Wahrheit. Mangansalze selbst sind, wenn sie nicht, wie das meistens geschieht, in übergroßen Quantitäten benutzt werden, völlig unschädlich, haben aber die bekannte Eigenschaft, starkes Durchtrocknen zu veranlassen, so daß die Jutefäden viel fester mit der aufkalanderten oder aufgepreßten Linoleumbahn verklebt werden, was selbstredend ein großer Vorteil ist, aber zur Folge hat, daß sie beim Biegen oder Brechen schwer nachgeben können und daher leichter durchzureißen sind. Das im Englischrot etwa befindliche basisch schwefelsaure Eisenoxyd[1]) hat hiermit nichts zu tun, wie Fischer[2]) mit der Erwähnung von sich im Trockenhause bildenden Schwefelsäuredämpfen glauben machen will; denn bei der Zubereitung der Rückseitenfarbe würden die letzteren gänzlich außer Wirksamkeit gesetzt werden.

Wie schon Walton 1863 angegeben hat, werden die für die Rückseitenfarbe nötigen Ingredienzien in einem mit Dampf geheizten eisernen Kessel unter gehörigem Umrühren mehrere Stunden erhitzt, wobei man am besten verfährt, indem man zuerst die Oele und die Harze einträgt und verflüssigt und dann die festen Körper. Man kocht alles zusammen 6—8 Stunden bei 150—160°, läßt abkühlen und fügt nun das Lösungsmittel wie Naphta, Benzin und dergleichen hinzu, welches nicht fortsieden kann, weil ein Bleischlangenkühler immer wieder für Verdichtung der entstehenden Dämpfe sorgt. Wenn man auf das Stempeln der Ware Verzicht leisten kann, ist untenstehende Vorschrift Nr. 7 angebracht, die noch

Nr. 7.

300 kg Leinölfirnis
522 „ Kreide
96 „ Rot
96 „ Oxydbraun
6 „ Mennige
3 „ Harzsaures Mangan
35 „ Benzin

den Vorzug bietet, das Durchmischen der Materialien in kaltem Zustande vornehmen zu können. In England und Amerika benutzt man häufig an Stelle der feuergefährlichen Lösungsmittel Wasser als Verteilungsmittel für die Oele und emulgiert sie durch Zusatz von Seife, Türkischrotöl usw., wovon Rezept Nr. 8 Zeugnis ablegt.

Nr. 8.

100 kg Wasser
1,7 „ kalzinierte Soda
20 „ Kolophonium
2,5 „ Wollfett
65 „ Leinöl
0,3 „ Manganborat
80 „ Kreide
27,5 „ Englischrot

Mitunter geht man noch einen Schritt weiter und sucht die teuren Oele gänzlich zu vermeiden, indem man Stärke,[3]) Leim,[4]) Kasein, Tragant usw. als Bindemittel wählt, wie die Wasserfarbe Nr. 9 zeigt, bei der die Leimsubstanz infolge der Einwirkung von Chromalaun und doppelt chromsaurem Kali[5]) mit der Zeit auch ohne Belichtung

[1]) H. Glafey, Rohstoffe der Textilindustrie S. 62. 1909.
[2]) E. Pfuhl, Physikalische Eigenschaften der Jute. S. 23, 1888.
[3]) Kunststoffe I. S. 48 [1911] und Chem. Revue über d. Harz- und Fettindustrie XVIII, S. 249 [1911].

[1]) F. Linke, Die Malerfarben, S. 47, 1908.
[2]) H. Fischer. Geschichte, Eigenschaften und Fabrikation des Linoleums, S. 29, 1888.
[3]) Britisches Patent Nr. 1758/1889 von J. Heyde.
[4]) Britisches Patent Nr. 18503/1889 von R. W. Johnson.
[5]) G. Kümmel, Photochemie. S. 54, 1908.

Nr. 9.

150 kg Wasser
7,5 „ Leim
1,5 „ Glyzerin
0,5 „ Chromalaun
0,75 Kaliumbichromat
0,2 „ β Naphtolorange
15 „ Feinste Schlemmkreide
8 „ Feinstes Englischrot

unlöslich wird. Mit der Anwendung von Wasserrückseitenfarben geht gewöhnlich der Vorteil Hand in Hand, daß erstens dadurch die Ware nicht viel steifer gemacht wird, also schmiegsamer und biegsamer bleibt und sich über Treppenstufen usw. besser verlegen läßt und daß zweitens das Linoleum besser auf dem Fußboden aufzukleben ist, weil die Kitte auf den stets matt auftrocknenden Farben leichter haften.

Die Herstellung wasserdichter und feuersicherer Stoffe durch Imprägnieren von Geweben.

I. Teil: Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch.

A. Das Wasserdichtmachen von Geweben.

Für die verschiedensten Zwecke braucht man wasserundurchlässige, also wasserdichte Textilstoffe. Zur Herstellung derartiger Stoffe imprägniert man die betreffenden Gewebe mit Substanzen, die an sich wasserunlöslich sind bzw. wasserabstoßend wirken. Wie die nachfolgende Zusammenstellung der in- und ausländischen Patentliteratur erkennen läßt, ist die Zahl der auf diesem Gebiete gemachten Vorschläge erheblich.

Als Imprägniermittel kommen Öle, Fette, Harze, Kautschuk, Guttapercha, Balata oder dgl., Paraffin, Stearin und endlich Metallsalzlösungen, die auf der Faser unlösliche Niederschläge zu geben vermögen, u. a. in Frage.

1. Die Imprägnierung von Geweben mit Ölen, Fetten und Harzen.

Außerordentlich einfach ist das Verfahren der britischen Patentschrift Nr. 7024/1890, wonach Leinen in gekochtes (also verdicktes) Leinöl eingebracht und alsdann nach dem Auswringen mit einem Farbstoff versehen wird (David Macdonald und William Tassie in Toronto [Canada]).

Nicht oxydierende und nicht trocknende Öle (z. B. schwere Mineralöle), event. im Gemisch mit vegetabilischen trocknenden Ölen verwendet Thomas Potter Curbo in Limehouse (Engl.) zum Imprägnieren der Gewebe (britische Patente Nr. 16593/1892 und 24920/1897). Später setzte er den Ölgemischen feste Stoffe (wie Ocker, Ruß, Blei, Zink) in Pulverform zu (britisches Patent Nr. 22187/1898).

Nach Eduard Heinrich Scharf in Dresden sollen gewebte oder andere Stoffe in folgender Weise wasserdicht gemacht werden: Man reinigt und trocknet die Stoffe und behandelt sie sodann mit einer Masse, die durch Mischen von drei Teilen des gummi- und eiweißartigen, bei Reinigung des Leinöls sich ausscheidenden Firnissatzes mit einem Teil Rüböl-Raffinerie-Abfall hergestellt ist. Diese Mischung wird allmählich bis zur Dünnflüssigkeit erhitzt, auf 30° C abgekühlt und mit $^1/_{20}$ Teil Benzin vermengt. Alsdann wird der so erhaltenen, dehnbaren Masse ein Farbstoff zugesetzt. Die Mischung wird auf die Stoffe mit Hilfe einer geeigneten Maschine aufgebracht (D. R.-Patent Nr. 1349).

Ölstoffe werden nach dem Verfahren der amerikanischen Patentschrift Nr. 574793 (Alfred Napier Ford in London) dadurch erhalten, daß man die Fasern in losem Zustand wiederholt in kochendes Leinöl eintaucht, das letztere an der Luft oxydiert, die erhaltenen Produkte mahlt und die so erhaltenen homogenen Massen auf Stoffe aufbringt. In ähnlicher Weise geht Charles James Grist in London vor (amerikanisches Patent Nr. 596872, britisches Patent Nr. 21742/1895).

Ernest John Knowlton behandelt die Stoffe mit einem Gemisch einer Leinsamenabkochung und Spanisch-Weiß (amerikanisches Patent Nr. 517927, britisches Patent Nr. 13982 [1894]).

Aus Leinöl, Rizinusöl, Terpentin und gepulvertem Schwefel stellt George Frederick Newman ein Mittel zum Wasserdichtmachen von Geweben her (amerikan. Patent Nr. 639087, britische Patente Nr. 11264/1898, 12174/1901 und 2841/1902).

James Jones in Dublin geht in der Weise vor, daß er rohes oder gekochtes Leinöl oder ein anderes Öl mit Ruß, Sikkativ, Graphit, Antimon, Wachs, Schellack, Mastix, Magnesiumsilikat, Asphalt, Leim, Glyzerin, Seife, Zucker, Melasse, Blei- oder Zinkoxyd oder ähnlichen Substanzen gemischt anwendet (britisches Patent Nr. 23634/1897).

Gekochtes Leinöl (mit einem Bindemittel, wie Harz, Kautschuk, Irisch-Moos) und Blut ergeben ein Material, mit dem Lyman P. Converse in Chicago Gewebe überzieht (amerikanisches Patent Nr. 594934). Dem genannten Gemisch setzte Converse später noch Petrolatum, Vaseline u. dgl. zu (amerikanisches Patent Nr. 594935, britisches Patent Nr. 2201/1896)

Salmann Salomon in Memel will Kleidungsstücke mit einer solchen Lösung bezw. Emulsion imprägnieren, dass sie wasserdicht werden und längere Zeit einen Menschen über Wasser halten können. Die hierzu erforderliche Lösung oder Emulsion erhält man aus Talg, Leim, Alaun und Wasser (D. R.-Patent Nr. 68194).

Kornöl mischt Charles R. Smith in Neenhak (Wisconsin) mit Leinöl und einem Gummi oder Harz (amerikanisches Patent Nr. 607773).

Komplizierter ist das Verfahren der amerikanischen Patentschrift Nr. 625030 (Silas Jennison Harwood in Dorset [U. S. A.]). Darnach wird das Gewebe in gekochtes Leinöl eingetaucht, getrocknet, auf der rechten Seite mit einer Lösung vorgekochten Leinöls und Terpentins behandelt, dann wird getrocknet, hierauf auf der linken Seite mit gekochtem Leinöl und Terpentin behandelt, getrocknet und schließlich mit einem Gemisch von Leinöl, Farbpulver und Alkohol behandelt.

Ebenfalls oxydiertes Leinöl ist das Imprägnierungsmittel der Firma E. Walrand & Co.

(französisches Patent Nr. 374944). Hierbei findet die Oxydation des Leinöls nach dem Auftragen des letzteren auf den Stoffen an der Luft statt.

Aus Leinöl, gewöhnlicher schwarzer Seife, Glyzerin und Zinksulfat besteht das Imprägniermittel von Johann Hermann Friedrich Schrader (französisches Patent Nr. 331602).

Die Imprägniermasse von Shirobe Ebizuka in Jokohama besteht aus Leinöl oder einem andern trocknenden Öl, Manganborat, Bleioxyd, Calciumricinolat, Zinkoxyd, Kalk, Talkpulver und Stärke (britisches Patent Nr. 16520/1907).

Gekochtes und rohes Leinöl, Ocker, Gelatine und Wasser verwendet E. Idelon (französisches Patent Nr. 395051).

Canevas aus Jute machen Alfred Morris Posener in London und Frederik William Clerke in Tottenham mit Hilfe der beiden folgenden Mischungen wasserdicht. Irisches Moos wird in Wasser gelöst und der Lösung Farbstoffe zugesetzt. Ferner mischt man gekochtes Öl, Harz, Farbstoffe und Terpentin. Zunächst wird das Gewebe in die erste warme Lösung getaucht, getrocknet und sodann auf beiden Seiten nacheinander mit dem zweiten Gemisch behandelt (amerikanisches Patent Nr. 680733). Weiterhin unterwerfen die Genannten Gewebe verschiedener Art der Einwirkung zweier Lösungen, von denen die eine Leim, Farbstoffe und Wasserglas, die andere gekochtes Öl und Farbstoffe enthielt (amerikanisches Patent Nr. 680734).

Lanolin in Benzol- oder Terpentinlösung (eventuell im Gemisch mit Talk und ferner Guttapercha oder Balata) hat Stanislas Serkowski in Lodz als Imprägnierflüssigkeit in Vorschlag gebracht (britische Patente Nr. 10800/1900 und 8433/1904).

Äther, Harz, Rizinusöl, Baumwollpulver, Alkohol und Amylazetat sind die Ingredienzien der Imprägnierflüssigkeit von Henri Dugour (französisches Patent Nr. 392505, britisches Patent Nr. 12556/1907).

Vier Schichten werden nach der Vorschrift des französischen Patents Nr. 321135 (Molino) auf die zu imprägnierenden Gewebe aufgebracht. Die ersten drei Schichten bestehen aus einem Gemisch von Leinöl und Bleioxyd und die letzte erhält man durch Anwendung eines Gemisches einer Spirituslösung von Gummilack und Anilinfarbstoffen.

Aus Leinöl, Tragasolgummi und Siccativ besteht die Imprägniermasse von Melville Gordon Peters und James Altken Shepherd in Glasgow, der man eventuell noch Füllstoffe zusetzt (D. R.-Patent Nr. 153060, amerikanisches Patent Nr. 719502, französisches Patent Nr. 324856, britisches Patent Nr. 268/1902).

Die Gespinste und Gewebe werden nach Vorschrift der Chemischen Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. zuerst mit wässrigen Emulsionen aus Ammonsalzen wasserunlöslicher Fettsäuren oder Harzsäuren einerseits und Fetten, Wachsen, Kohlenwasserstoffen, Paraffin, Ceresin oder dgl. eventuell unter Zusatz von Ölen andrerseits in der Wärme getränkt, hierauf getrocknet, um das Ammoniak abzuspalten und zuletzt heiß behandelt (gebügelt, kalandriert) (D. R.-Patent Nr. 166350). Der Imprägnierflotte können zwecks gleichzeitigen Färbens auch Farbstoffe zugesetzt werden (D. R.-Patent Nr. 179698, österreichisches Patent Nr. 25535.

Emile Méron in Paris überzieht die Gewebe mit einem Gemisch von Spanischweiß, Zinkweiß einem halbrohen Öl und einem Sikkativ (amerikanisches Patent Nr. 874101).

Dr. Abraham Kronstein in Karlsruhe macht Materialien jeder Art dadurch gegen Feuchtigkeit widerstandsfähig, daß er sie mit beim Erhitzen durch Polymerisation in den festen, unlöslichen Zustand übergehenden organischen Substanzen wie Holzöl (chinesisches), Allylzimmtsäureester, Styracin, Styrol und ähnlichen ungesättigten Verbindungen und ihren Gemischen behandelt und dann auf über 100° C erhitzt (österreichisches Patent Nr. 12291, amerikanisches Patent Nr. 919031).

Schellack oder Harz, Bleikarbonat und Karbolsäure in alkoholischer Lösung verwendet Whitmore Baker in Dowham Market (britisches Patent Nr. 22175/1892).

Versteift und gleichzeitig wasserdicht soll Wollfilz dadurch werden, daß man ihn mit Unschlitt einreibt, erwärmt und dann mit einer Lösung von rotbraunem Schellack, Terpentin und Kristallsoda in Alkohol imprägniert, worauf er nach dem Behandeln in einer Dampfkammer nochmals mit einer Lösung aus rotbraunem Schellack, Terpentin, Kristallsoda, Kolophonium, Ätzammoniak, Gummi-Elemi, Leinöl und Olivenölseife in Weingeist getränkt, abgepreßt und mit einer glänzenden Lackschicht überzogen wird. (Siegfried Neumann und Louis Faltitschek in Wien, österreich. Patent Nr. 17752.)

Einen Gummi, aus Harz, Öl und Alkohol mischt Julius H. Holscher in Chicago (amerikanisches Patent Nr. 923176).

2. Die Imprägnierung von Geweben mit Kautschuk, Guttapercha und Balata.

Vielfach ist ferner der Kautschuk zum Imprägnieren von Geweben aller Art verwendet worden.

In erster Linie hat man die Gewebe mit Kautschuklösungen behandelt und dann das jeweilige Lösungsmittel durch Hitze zum Verdampfen gebracht. Eventuell hat man die so gebildeten Kautschukschichten noch vulkanisiert. Verfahren der genannten Art finden sich in den britischen Patentschriften Nr. 7582/1892 (Isidor Frankenburg in Salford), 14012/1892 (Samuel Wiener in Saalford), 6769 [1893] (William Abbott und William Richard Wilks in Limehouse), 6788/1894 (J. Henry Hollinghurst in London), britisches Patent Nr. 18517/1896 (William John Alexander Donald), 29766/1897 (Julius Victor Esop in Hamburg), 19689/1898 (G. Garner Smith und Mazzini Stuart in Seaforth), 9495/1905 (James Richardson in Flixton und Alexander Marr in Brooklands), ferner in den französischen Patentschriften Nr. 324724 (Matthew) und 400614 (A. Lavergne), sowie in der amerikanischen Patentschrift Nr. 352954 (Charles Mosely in Manchester) beschrieben.

Andere Erfinder mischten dem Kautschuk bezw. den auf den Geweben gebildeten Schichten aus Kautschuk zwecks Erzielung verschiedener Effekte verschiedene Stoffe zu. So verwendet Kurt Winkler in Alt-Chemnitz Kautschuk im Gemisch mit Glyzerin, Kalk, Ocker u. dergl. (britisches Patent Nr. 14738/1891), Theodore Birnbaum in Bow gibt vor der Kautschuklösung gefärbtes Mehl auf die Gewebe (britisches Patent Nr. 11110/1893), Isidor Frankenburg in Salford mischt mit dem Kautschuk Aluminiumpulver (britische Patente Nr. 650 und 651 [1896]), Louis Frankenstein in Manchester setzt pulverisiertes Knochenmehl oder Zinn zu (britische Pat. Nr. 5120/1895, 12897 u. 21872/1896),

Asbest fügt zu William Coulter in Manchester (britisches Patent Nr. 22779/1896), gepulverten Kork Harris Markus in Manchester (britisches Patent Nr. 5273/1897), gepulverte Kieselsäure Barnett Cohen in Manchester (britisches Patent Nr. 5295/1897), Mehl und Metallpulver Theodore Birnbaum (britisches Patent Nr. 22615/1897), endlich sprüht eine Nickeleiweißlösung über die Kautschukschicht Harry Gotliffe in Manchester (britisches Patent Nr. 11951/1898).

Kautschuk, Leinöl, Mennige und Erdwachs sind die Bestandteile der Mischung, mit welcher nach Franz Spielhagen in Berlin die Gewebe behandelt werden (D. R.-Patent Nr. 24174).

Ebenfalls Kautschuk enthält die Flüssigkeit zur Herstellung wasserdichter Gewebe gemäß dem Vorschlage von Clara Beatrice Warner in London. Diese löst Kautschuk und Naphthalin in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, klärt die Lösung mit Chlorwasserstoffgas und verdampft dann den Überschuß des letzteren (D. R.-Patent Nr. 26219).

Lösungen von Kautschuk in Paraffinwachs dienen James George Smith in Liverpool zu dem beregten Zwecke (D. R.-Patent Nr. 67393, britisches Patent Nr. 6698/1891).

Dicke wasserdichte Gewebe entstehen, wenn man die Gewebe mit einem dicken Kautschukbrei belegt, den man unter gleichzeitiger Anpressung an das Gewebe nach und nach komprimiert (Louis Frankenstein und Charles Lyst in Manchester, österreichisches Patent Nr. 1659, britisches Patent Nr. 3880/1899.)

Joseph Bondgast in St. Gallen (Schweiz) durchsetzt Leinwand mit Kautschuk, Leinöl und Glyzerin (schweizerisches Patent Nr. 38918).

Undurchdringlich für Wasser und Öle ist der nach dem Verfahren des D. R.-Patentes Nr. 90800 (Filzfabrik Adlershof Aktien-Gesellschaft in Adlershof b. Berlin) durch gehärteten Leim oder vulkanisierten Kautschuk u. dgl. bis zu einer gewissen Tiefe in eine feste Schicht verwandelte Filz.

Auch bei Einwirkung von Feuchtigkeit dauernd steif bleibt ein Gewebe, auf das eine elastische Masse wie Kautschuk oder Zelluloid in Form eines in sich geschlossenen Netzes oder Gitters aufgetragen ist (C. W. Schwamm in Stuttgart, D. R.-Patent Nr. 129966).

Hier ist endlich auch des Verfahrens von John Lee in Hipperholme zu gedenken, der zwecks Herstellung von wasserdichten Pferdedecken u. dgl. Gewebe mit einem Gemisch von Kautschuk, Steinkohlenteer, Naphtha, Schellack, Harz, Baryt, Zinkoxyd oder dergl. behandelt (britisches Patent Nr. 18130/1891).

Guttapercha- oder Kautschuklösungen verwendete Eduard Frankenberg in High Holborn (britisches Patent Nr. 1756/1894). Später benutzte er die beiden genannten Lösungen zum Imprägnieren (britisches Patent Nr. 8313/1906).

Durch und durch werden nach George Banham & Co. und Charles Kay Sagar die Stoffe mit Guttapercha, Balata oder dgl. in der Hitze getränkt (britisches Patent Nr. 9944/1903).

Benzol enthalten die Flüssigkeiten, die Stanislaus Serkowski in Lodz (Russl.) zum Wasserdichtmachen von Geweben, Leder, Papier, Pappe oder dergl. empfohlen hat. Man wendet diese Flüssigkeit, die außerdem noch Talk und Leinöl enthält, gemeinsam mit einer Benzol-Guttapercha- oder Balatalösung an (D. R.-Patent Nr. 129450).

Die wasserdichte, plastische Masse für Gewebe nach den Brüdern Hansel in Bärn (Mähren) wird durch Vermischen von erweichtem Kautschuk, Guttapercha, Balata und deren Abfällen, sowie regenerierten Produkten dieser Art mit wasserunlöslichen Seifen aus elaidierten oder nicht elaidierten Fetten oder Fettsäuren erhalten (D. R.-Patent Nr. 137216).

3. Die Imprägnierung der Gewebe mit Paraffin, Stearin, Wachs u. dgl.

Jacques Grünhut, Etienne Gonty und Frederik Benoit Gonty in Bath Lane Leicester benützen zum Wasserdichtmachen von Geweben Mischungen, d. h. Lösungen von Paraffin, Vaselin oder Stearin mit Wallrat in Benzol oder Mineralölen (britisches Patent Nr. 14316/1889).

Paraffinwachs lassen in die zweckmäßig vorher unter Vakuum gesetzten Gewebe Louis Silvermann und William Mc. Laren in London eintreten (britisches Patent Nr. 17977/1891).

Weiterhin verwenden Fritz Doller und Richard Wolffenstein in Berlin Paraffin, Wachs, Ozokorit u. dgl., event. im Gemisch mit Kautschuk, Guttapercha, Kolophonium u. dgl. in der Wärme (brit. Patent Nr. 19766/1892).

Ferner haben Max Berlowitz und Salmann Salomon in Memel zu dem gleichen Zwecke Wallrat, Paraffin, Kopalharz, Kolophonium, Gummi elasticum, Guttapercha und Rosmarinöl in Schwefelkohlenstoff und Äther gelöst und die Gewebe damit imprägniert (D. R.-Patent Nr. 79996, britisches Patent Nr. 6617/1894).

Eine Lösung von reinem Paraffinwachs in Benzin benützt Edmund Malcolm Turner in Brockley (britisches Patent Nr. 9746/1894).

Reinweißes Paraffin und ein farbloses Petroleumdestillat vom spez. Gewicht 0,875 oder 0,945 und Stearinsäure mischt Julius Wessel in New-York (amerikanisches Patent Nr. 823246).

Paraffinwachs, Rizinusöl oder dgl., tierisches Fett und Bleiazetat dienen Thomas Thompson in Leicester als Imprägniermittel (britisches Patent Nr. 20531/1897).

Mit Paraffinwachs oder dgl. mischt ein schweres Mineralöl Edward Stephens (britische Patente Nr. 24427/1897 und 5085/1898).

In geschmolzenen Zustand kommen feste Kohlenwasserstoffe, Harze, Stearin, Palmitin, Wachs nach dem Verfahren des britischen Patents Nr. 30916/1897 (William Philipp Thompson in Liverpool) zur Verwendung.

Dora Mort in Wigan verwendet einen festen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{m+2}, event. im Gemisch mit Wachs (britisches Patent Nr. 2482/1898).

Paraffin in Schwefelkohlenstofflösung, event. unter Zusatz von Wachs oder Kautschuk benützt M. Gaston Olivier in Paris zum Wasserdichtmachen von Geweben (britisches Patent Nr. 22104/1898).

Aus Benzin, Gasolin, Naphtha, Alkohol, Bleizucker, Hammeltalg, Paraffin und Wachs besteht die Imprägniermasse gemäß der amerikanischen Patentschrift Nr. 846369 (Wilmont M. Wheeler in Danbury [Conn.]).

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

L. Clément: Eine neue Klasse von Lacken. (Mat. grass. 1911, S. 2423 durch Ztschr. ang. Ch.) Verfasser bespricht zunächst die Zusammensetzung, Verwendung und Vorzüge des Zaponlackes und weist dann auf die Bedeutung hin, welche die Lösungen der Azetylzellulose in den Chlorderivaten des Aethans als Lacke erlangt haben und noch erlangen werden. Biegsame, elastische Lacke von großer Widerstandsfähigkeit gegen Rissebildung werden besonders erhalten, wenn man gewisse Kamphersurrogate in Mengen von etwa 20% der Azetylzellulose zusetzt.

Alexander P.: „Ueber Bestandteile von Parthenium argentatum Gray, der Stammpflanze des Guayulekautschuks." (Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, 44. Jahrg. Nr. 13, [1911], S. 2320—2328).

Die Komposite Parthenium argentatum Gray hat seit dem Jahre 1900 als kautschukliefernde Pflanze praktische und theoretische Bedeutung gewonnen; dieser Zwergbaum stellt die kautschukreichste aller bekannten Kautschukpflanzen vor; indem er an reiner Kautschuksubstanz bezogen auf getrocknetes Pflanzenmaterial 8—10% Kautschuk enthält. Der Kautschukreichtum ist dadurch bedingt, daß sich die milchsaftführenden Zellen ausschließlich im Rindengewebe befinden und das Verhältnis des Rindengewebes zur Gesamtmasse der Pflanze ein sehr günstiges ist. Neben Kautschuk enthält Parthenium aber auch noch ätherisches Oel; Alexander vermutet einen genetischen Zusammenhang zwischen den im Rindengewebe enthaltenen ätherischen Oele und dem Kautschukkohlenwasserstoff. Die Untersuchungen Alexanders in Gemeinschaft mit Bing erstrecken sich nach drei Richtungen: 1. auf den unter dem Namen Guayulekautschuk im Handel befindlichen technischen Kautschuk, 2. auf die durch Azeton aus Parthenium argentatum extrahierbaren Substanzen und 3. auf das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial gewonnene ätherische Oel.

1. Guayulekautschuk: Das mittlere Gewicht einer einzelnen getrockneten Guayulepflanze beträgt ca. 250 g. Unter 5 Millionen Einzelexemplaren besaß das größte Exemplar mit den Zweigen eine Gesamthöhe von ca. 80 cm und hatte einen ca. 30 cm hohen Stamm, dessen Umfang an der dicksten Stelle 28 cm betrug. Sein Gesamtgewicht betrug ca. 2 kg. Zur Gewinnung des Guayulekautschuks in der Technik benützt man entweder das mechanische oder das Alkaliverfahren. Der Guayulekautschuk enthält ca. 75% reine Kautschuksubstanz $C_{10}H_{16}$.

2. In Azeton lösliche Bestandteile von Parthenium argentatum: Der Guayulekautschuk enthält 20—25% in Azeton lösliche Anteile, berechnet auf Trockensubstanz. Alexander erhält durch erschöpfende Extraktion größerer Mengen der Pflanze ca. 6,5% des Ausgangsmateriales. Dieses Extrakt wurde in Petroläther, Aether und zuletzt mit 90prozentigem Alkohol extrahiert; 54% des Gesamtextraktes wurden vom Petroläther, 31% vom Aether aufgenommen und die zurückbleibenden 15% waren vollkommen im Alkohol löslich. Der größte Teil der Extrakte besteht aus verseifbaren Stoffen. Beim Petrolätherextrakt betrug der Gehalt an unverseifbaren Stoffen 12,1%, beim Aetherextrakt 7,0% und beim Alkoholextrakt 2% der Extraktmenge. Analysenrein erhielt Alexander eine aus Wasser umkristallisierbare Säure vom Schmelzpunkt 119°, die wahrscheinlich eine zur Zimtsäure-Reihe gehörende Verbindung ist.

3. Aetherisches Oel: Am eingehendsten untersuchte Alexander die durch Destillation mit Wasserdampf darstellbaren ätherischen Oele; er verwendete 2—3 kg Holz und erhielt Ausbeuten von ca. 4%. Das ätherische Guayuleöl stellt eine grünlichgelbe, ölige Flüssigkeit von eigenartigem, an Pfeffer erinnernden Geruch dar; es hat bei 15° das spezifische Gewicht 0,8861 und ist schwach optisch-aktiv und zwar linksdrehend. Bei der Elementaranalyse zeigte sich, daß das Oel ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen besteht; denn es wurden fast genau 87% Kohlenstoff und 13% Wasserstoff gefunden. Das Oel wurde dann der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei 17 mm Druck gingen 30% des Oels zwischen 50° und 60°, 20,3% zwischen 60° und 80° und 24,8% zwischen 120° und 160° über; als verharzter Rückstand hinterblieben 5.5%. Bei erneuter Fraktionierung der zwischen 50° und 60° übergegangenen Anteile bei 17 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 57° und 58° über; diese Fraktion siedet bei 760 mm Druck bei 155—157°. Sie stellt eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwach terpentinartigem Geruch dar; das spez. Gewicht bei 16° ist 0,8602; sie ist schwach linksdrehend ($\alpha_D^{16} = -3° 22'$ im 100 mm-Rohr); der Brechungsindex n_D^{16} ist 1,478. Bei der Elementaranalyse wurden auf die Formel $C_{10}H_{16}$ stimmende Zahlen erhalten; der Kohlenwasserstoff ist Pinen, was durch die Darstellung von Pinen-nitrosochlorid, Pinen-nitrobenzylamin und Pinen-nitrolpiperylamin erwiesen ist. — Die bei 17 mm Druck zwischen 130 und 140° übergehenden Anteile bestehen aus einer viskosen Flüssigkeit mit Pfeffergeruch. Sie sind die Träger des charakteristischen Geruches des Guayuleöls; die Verbindung dürfte ein Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ sein. Mehrjährig lagerndes Guayuleholz bedingt weitgehende Veränderungen des ätherischen Oeles.

Alexanders Untersuchungen geben keine Anhaltspunkte zur Aufklärung der Frage über einen genetischen Zusammenhang der ätherischen Oele mit der Kautschuksubstanz. Für die Kautschukindustrie hingegen bedeutet die Anwesenheit von ätherischen Oelen eine Verminderung der Qualität des Guayulekautschuks, indem dadurch bei der Vulkanisation Schwierigkeiten eintreten.

R. Ditmar.

Bücher-Besprechungen.

The Rubber Industry. Being the offizial report of the proceedings of the International Rubber Congreß, London 1911, held at the International Rubber and allied trades Exhibition, 24th June to 14th July. — Edited by Dr. **Joseph Torrey** and **A. Staines Manders.** — Published by The International Rubber and Allied Trades Exhibition, Ltd. — London W. C., 75 Chancery Lane. sh 15/6 nett. —

In diesem gut ausgestatteten Werke sind die Vorträge, Verhandlungen etc. des Londoner Kautschuk-Kongresses niedergelegt; das Buch gibt daher einen vorzüglichen Ueberblick über eine Reihe wichtiger Fragen betreff Anpflanzung, Gewinnung und Verarbeitung von Kautschuk, worüber stets besonders erfahrene Spezialisten berichtet haben.

Nach einer wertvollen Einführung von Dr. D. Spence über Kautschukgewinnung aus Pflanzenmilchsaft, bes. die verschiedenen Koagulationsmethoden und einer tabellarischen Uebersicht über die verschiedenen Kautschuk-Sorten in Süd- und Zentral-Amerika, Afrika und Ostasien, folgen zunächst eine Reihe von Aufsätzen über Kautschuk-Plantagen in verschiedenen Gebieten (Fyffe, Uganda; The Colonial Government of Madagascar, Madagascar; Stokdale, Westindien; Hugot, Westafrika; Cremazy, franz. Cochinchina; Huber, Amazonengebiet; Castre, Peru; Chevalier, französ. Westafrika; Bamber, Ceylon). Sodann bespricht Smith die Notwendigkeit der Schaffung einer Organisation zur Unterstützung von Kautschukpflanzen mit Literatur; van den Kerkhove schreibt über offizielle Maßregeln gegen Verfälschungen von Kautschuk, Carnegie Brown über hygienische Maßnahmen in Gummipflanzungsdistrikten. H. A. Wickham, der Vater der Pflanzenkultur in Ceylon, behandelt dann die Anpflanzung des Parakautschukbaumes in Ostasien, Lierke: den Anbau von Kautschukbäumen, Mitchell: Krankheiten von Hevea Brasiliensis, Tromp de Haas: systematische Zapfversuche an Paragummibäumen, ihre Kultur und Entwicklung, Fox: Anpflanzung von Paragummi, Alexander: Guayule-Gummi und andere Stoffe aus Parthenium argentatum.

Im folgenden Abschnitt bespricht zunächst Gardner die physikalische Beschaffenheit von Kautschuk enthaltenden Pflanzenmilchsäften und deren Koagulation, Smith berichtet über Versuche, durch Zentrifugieren den Kautschuk zu gewinnen. Pahl über das sog. Para-Reagens, Borrowman: Viskosität von Hevea-Latex in verschiedenen Verdünnungen, Esch: Aufbewahrung von Kautschuk, Schidrowitz und Goldsbrough: Die Viskosität von Kautschuk und seinen Lösungen, Beadle und Stevens: Die Prüfung von rohem Kautschuk.

Nach einem Bericht über eine gemeinschaftliche Sitzung von Pflanzern, Chemikern, Fabrikanten etc. folgen Arbeiten von Frank: Kautschukforschungen, Hinrichsen: Theorie der Vulkanisation von Kautschuk, Jaques: Die Eignung verschiedener Rohgummisorten für Fabrikationszwecke, Frank: Die Technik der Gummianpflanzung und die Bedingungen, welche bei der Rohgummigewinnung von Bedeutung sind für dessen Verwendung mit besonderer Bezugnahme auf Kickxia (Funtumia) und Manihot-Kautschuk; Chenéveau und Heim: Ausdehnbarkeit des vulkanisierten Kautschuks; Potts: Oxydation des Schwefels durch Salpetersäure (bei Analyse); Beadle und Stevens, sowie Memmler über mechanische Kautschukprüfung. — Wirtschaftliche Fragen behandelt im nächsten Abschnitt Hecht (der Welthandel in Rohgummi) und Tinnock (Bewertung von Anteilscheinen an Kautschuk-Plantagen). Weiterhin folgt ein Bericht über die Verhandlungen des Internationalen Prüfungsausschusses für Kautschuk, schließlich Referate über Einzel-Veranstaltungen.

Das eingehende Studium der Kongreß-Verhandlung an Hand des englischen Originalwerkes ist wärmstens zu empfehlen. Ueber einige unsere Leser besonders interessierende Aufsätze werden wir im Referaten-Teil dieser Zeitschrift noch näher berichten. — Bei dieser Gelegenheit sei übrigens auf das in gleichem Verlag erschienene Buch „The official Handbook and Catalogue of the International Rubber and allied Trades Exhibition, London 1911 (sh 2/—). das dauernden Wert hat, empfehlend hingewiesen. -s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 241468 vom 10. 5. 1910. Erna Reidel in Mannheim: Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sohlleder, Riemenleder und ähnlichen Produkten. Getrocknete tierische Sehnen, Flechsen und Gedärme werden durch



Pochen, Pressen, Quetschen oder Stampfen so weit aufgelockert, daß sich die Fasern zu einem Fließ kardieren lassen, wobei Wert darauf zu legen ist, daß die Fasern kreuz und quer gelagert kardiert werden. Zweckmäßig kann man in das Tierfaserfließ etwas Langfasern von Jute, Hanf, Manila, Aloe, Sisal usw. einkardieren lassen, also die Tierfasern mit den Langfasern mischen. Diese Langfasern haben den Zweck, soweit nötig, die Tierfasern bezüglich der Zugfestigkeit zu unterstützen. Die Tierfasern, die nur mechanisch aufgeschlossen sind, werden nun auch auf chemischem Wege mehr oder weniger aufgeschlossen, indem man sie mehr oder weniger schwellt. Zu diesem Behufe bringt man die so bereiteten Fließe in ein Schwellbad, das z. B. Schwefelnatrium oder ähnliche Verbindungen oder organische Säuren, z. B. Milchsäure, Propionsäure usw., oder auch anorganische Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure usw., enthält, und beläßt sie darin, bis die Schwellung der Fäserchen oder Fasersträhnchen genügend erreicht ist, was etwa 4 bis 6 Stunden oder mehr, je nach der Faserdicke oder nach der Stärke der Schwellflüssigkeit, dauert. Die pflanzlichen Langfasern werden von dem Schwellprozeß nicht berührt oder aber von eventuell vorhandenen Alkalilösungen leicht mercerisiert und gekräuselt. Man muß dabei aber wohl beachten, daß die Tierfasern nicht überschwellt werden, sonst werden sie zu gelatinös, büßen ihre Faserstruktur vollständig ein und verlieren dadurch wesentlich an Haltbarkeit und Zugfestigkeit. Dem Schwellbade entnommen, wird das Fließ gut mit Wasser abgespült, um eventuell noch anhaftende Schwellflüssigkeiten ganz zu entfernen. Nachdem dies geschehen und die Fließe auch vom Spülwasser möglichst befreit sind, werden sie in geeigneter Weise mit Albumin, z. B. in Form vou Blut (Blutalbumin), oder ähnlichen Mitteln, denen man auch noch zur Erzielung einer größeren Geschmeidigkeit eine gesättigte Seifenlösung beifügen kann, genügend gesättigt. Hierauf wird das Ganze einem zweckmäßig wachsenden Druck unterworfen und hierdurch die Tierfasern mit den einverleibten Langfasern innigst vereinigt. Durch eine darauf folgende genügende Durchgerbung werden sowohl die Tierfasern, die ihre Faserstruktur behalten, ohne durch die Pressung in Leim übergeführt zu werden, gegen Wasser unempfindlich gemacht, als auch das verwendete Albumin und die Seifenlösung genügend fixiert. Man kann die Seifenlösung auch nach der Gerbung eintragen und mittels Metallsalzlösungen fixieren. Ebenso kann man an ihrer Stelle auch eine Emulsion von Ceresin oder Paraffin anwenden. K.

Französisches Patent 430939. P. Girard: Verfahren zur Herstellung künstlichen Strohes aus Zellulose, ihren Derivaten oder analogen Stoffen. Eine Lösung von Nitrozellulose, von Zellulose in Kupferoxydammoniak oder von Zellulosexanthogenat wird unter Druck zu röhrenförmigen Gebilden geformt. Das Wesentliche ist, daß die Innenwände der gebildeten Zelluloseröhrchen sofort gehärtet werden, um ein Zusammenkleben und Flachwerden der Gebilde zu verhüten. Zu diesem Zwecke läßt sich jedes geeignete Mittel verwenden, z. B. eine provisorische Fadenseele, die später wieder entfernt wird, oder die Eigenschaft der Zellulose, durch Hitze koaguliert zu werden. Man erhitzt zum Beispiel durch Elektrizität oder auf andere Weise das Spinnrohr und den inneren Dorn, der zur Bildung der Röhre dient oder diesen Dorn allein. Man erzielt so gleichzeitig oder nacheinander die Koagulierung der inneren und der äußeren Wände der Röhre durch Hitze. Die Koagulierung der äußeren Wände kann auch durch Fällmittel erfolgen. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 50146. Vereinigte Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien vormals Menier- J. N. Reithoffer in Wimpassing, N.-Oe.: Verfahren zur Herstellung von wasserdichten und schwer brennbaren Ballon- und Aeroplanstoffen. Die Gewebe werden mit einer gesättigten Lösung von Kalziumsulfat in Ammonsulfat oder mit Alkalimolybdatlösung getränkt, worauf man sie nach dem Trocknen mit einer anorganische Zusätze enthaltenden Kautschukschicht (Paragummi, Schwefel, Ammonsulfat, gefülltes Kalziumsulfat oder Alkalimolybdat und ev. feinstes Asbestpulver) überzieht, nochmals mit den erwähnten Salzlösungen tränkt und schließlich in bekannter Weise vulkanisiert. K.

Kitte, Leim, Dichtungsmittel.
(Patentklasse 22.)

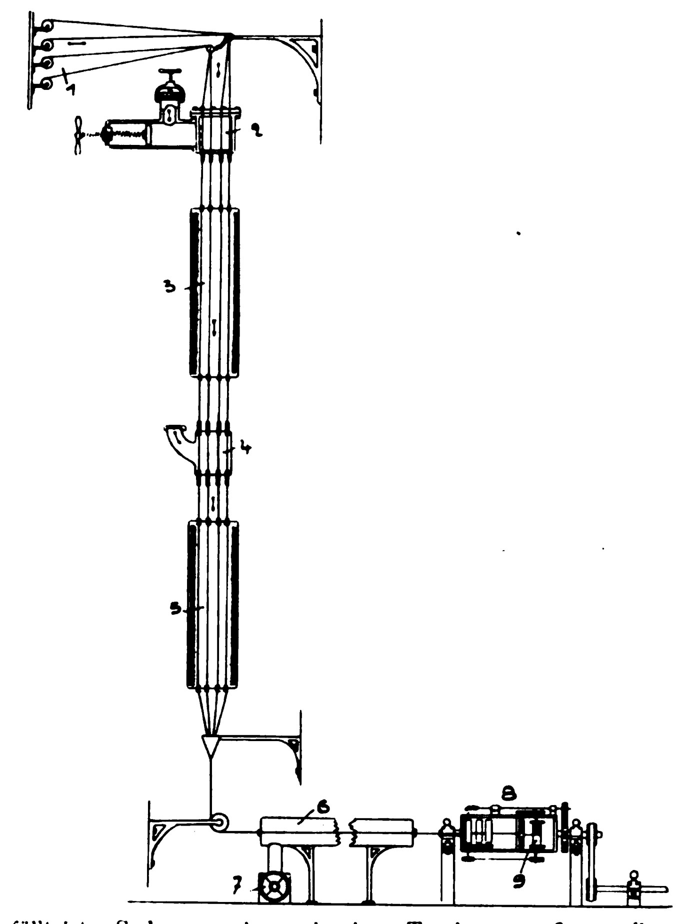
Französisches Patent Nr. 430009. Nicolaus Udelhoven und Th. Udelhoven: Verfahren und Vorrichtung zum Schmelzen, Kochen und Mischen von Stoffen in einem Behälter. Die Substanzen, wie Asphalt, Teer, Harz, Oel usw. entwickeln beim Erhitzen entzündbare Gase, die nach vorliegender Erfindung zur Erzeugung der erforderlichen Hitze benützt werden. Der zur Ausführung dieses Verfahrens erforderliche Apparat besteht aus einem drehbaren, zweckmäßig kugelförmigen Behälter mit seitlicher Oeffnung, durch die hindurch die Entzündung der sich entwickelnden Gase stattfindet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1003438. William J. Doerflinger in Brooklyn. Verfahren zur Herstellung einer organischen Verbindung. Man löst einen Fettsäureester der Zellulose in Diacetonalkohol eventuell in Gegenwart von Nitrozellulose. Das neue Produkt soll an Stelle von Kollodium Verwendung finden. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 430876. V. Catala: Vorrichtung zum Verspinnen viskoser Flüssigkeiten, besonders von Viskose. Aus einem Vorratsbehälter tritt die zu verspinnende Flüssigkeit unter schwachem Druck durch feine Röhrchen aus, welche aus Glas bestehen, damit die Fadenbildung beobachtet werden kann. In das Rohr, in welches die Spinnröhrchen eintreten, mündet seitlich etwas über dem Ende der Spinnröhrchen die Zuführungsröhre für die Fällflüssigkeit ein. Durch ein knieförmig gebogenes Rohr gehen die gefällten Fäden weiter und gelangen auf ein Transportband ohne Ende, auf dem sie mit geeigneten Flüssigkeiten behandelt werden. Hinter dem Transportband gelangen die Fäden auf eine Aufwickelspule. Das Transportband kann sich in einer Fällflüssigkeit bewegen. Die Fällflüssigkeit wird wiedergewonnen bezw. mehrmals benutzt. S.

Französisches Patent Nr. 429444. R. Latour et Cappelle in Belgien: Maschine zur Herstellung von Schnüren aus mit Kautschuk überzogenen Fäden. Die einzelnen Fäden wickeln sich von Spulen 1 ab und gelangen über gläsernen Führungen in eine Kammer 2, die mit Kautschuklösung unter Druck



gefüllt ist. Sodann passieren sie einen Trockenraum 3, wo die aufgenommene Kautschuklösung trocknet, einen weiteren Behälter 4 mit Kautschuklösung und eine zweite Trockenkammer 5. Hierauf werden die Fäden vereinigt durch einen Raum 6 geführt, durch den ein Ventilator 7 kalte Luft bläst und endlich in einer Maschine 8 verseilt und auf eine Spule 9 aufgewickelt. H.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 240249 vom 24. 9. 1910. Hans Stephan in Berlin: Verfahren zur Herstellung von Platten aus Kaseinmassen. Das Verfahren besteht darin, daß man Alkalikaseinat in Gegenwart von Formaldehyd in Erdalkalikaseinat überführt. Es ist zwar bekannt, Kasseinmassen durch Behandeln von Erdalkalikaseinat mit Formaldehyd herzustellen. Neu ist die kombinierte Einwirkung von Erdalkalisalzen und Formaldehyd auf Lösungen der Alkalisalze des Kaseins. Je nach der beabsichtigten mechanischen Form des Endproduktes kann die Umsetzung in das Erdalkalikaseinat verschieden erfolgen. Wenn es sich darum handelt, Folien oder Platten zu erhalten, so gießt man die Alkalikaseinatlösung auf eine passende Unterlage, z. B. auf Glasplatten u. dgl. Durch kurzes Verweilen in einer Formaldehyd enthaltenden Erdalkalisalzlösung erfolgt die Fixierung der Schicht, die gallertartig erstarrt und nun leicht getrocknet werden kann. Nach dem Trocknen bringt man die Platte in ein Bad eines Erdalkalisalzes, z. B. Chlorkalzium, bis die Umsetzung des Alkalikaseinates in die Erdalkaliverbindung vollständig ist. Es tritt Ablösung der Schicht von der Unterlage ein. Der Salzüberschuß wird durch Auslaugen entfernt und die Platte getrocknet. Die auf diese Weise hergestellten Platten sind bereits wasser- und alkaliunlöslich. Sie besitzen eine hohe Plastizität und lassen sich in beliebige Formen pressen. Schließlich nimmt man doch weitere Härtungen mit Formaldehyd in Lösung oder Gasform vor. Eine besondere

Eigentümlichkeit des Verfahrens ist es, daß man durch dasselbe kugelähnliche Gebilde ohne Anwendung besonderer Formen erhalten kann. Deshalb ist das Verfahren besonders zur Herstellung von Knöpfen, Perlen u. dgl. geeignet. K.

D. R.-Patent Nr. 240584 vom 12. 12. 09. François Lebreil in Villeurbonne, Rhône und Raoul Desgeorge in Lyon. Verfahren, um Kasein zur Verarbeitung auf plastische Massen geeignet zu machen. Das Verfahren beruht im wesentlichen auf der Einwirkung von Azeton oder seinen Homologen oder Derivaten auf frisches Kasein. In gewissen Fällen können dem Kasein geringe Mengen Säure zugegeben werden. Das Azeton ruft nämlich bei hoher Temperatur eine Aufblähung des Kaseins hervor, demzufolge dieses Material viel inniger von den Körpern durchdrungen wird, welche man mit ihm in Verbindung bringen will. Gleichzeitig wird durch den geringen Azetonzusatz im vorliegenden Falle die Dünnflüssigkeit des Kaseins erhöht, wodurch es möglich wird, das Material in fein verteiltem Zustande in Wasser zu schleudern und die Behandlung desselben, insbesondere die Entfernung der löslichen Salze zu fördern. Man gibt z. B. zu frischem Kasein, das ungefähr noch 50 Prozent Feuchtigkeit enthält, ungefähr zwei Prozent Azeton und mischt das Ganze in einem Autoklaven, der auf über 100° zu erhitzen ist. Man erhitzt ungefähr 1/4 Stunde und bringt hierauf den Inhalt des Gefäßes in Wasser, und zwar durch in Zwischenräumen am unteren Ende der Vorrichtung angebrachte Oeffnungen, dergestalt, daß die in dem Autoklaven unter Druck gehaltene Masse nach Möglichkeit fein verteilt wird. Die Erhitzung auf über 100° hat den Zweck, eine gute Einwirkung des Azetons auf das Kasein herbeizuführen. Das in der beschriebenen Weise entweder mit Azeton allein oder mit Säure und Azeton behandelte Kasein besitzt neben den Vorzügen der Plastizität und Löslichkeit die Eigenschaft, in dicken Schichten durchlässig zu sein für bekannte Mittel, welche die Eigenschaft haben, das Material unlöslich zu machen, z. B. Formol, sowohl in dem dampfförmigen wie im flüssigen Zustande. Man kann dem Produkt Beimischungen, wie z. B. Metalloxyde, verschiedene Salze, Gummiarten o. dgl. Farbkörper usw., zugeben. Anderseits kann man die Eigenschaften des zur Verwendung gelangenden Azetons und der Säure beliebig variieren, indem man diese Materialien entweder allein oder in beliebiger Mischung verwendet. Man kann auch das Azeton durch seine Homologen oder Derivate ersetzen. Schließlich kann man die Säure auch durch Benzin, Benzol oder Benzolderivate ersetzen. K.

D. R.-Patent Nr. 240832 vom 14. 2. 1911. Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, Akt.-Ges., u. Dr. R. May in Grünau: Verfahren zur Darstellung einer in Wasser und in Alkalien unlöslichen Norgine. Norgine, d. i. das wasserlösliche Natrium-Ammoniumsalz der Laminarsäure (gewonnen aus Seetang), wird während kurzer Zeit der Einwirkung von Formaldehyddämpfen ausgesetzt oder mit einer wässrigen Lösung von Formaldehyd gekocht. Hierauf wird der Formaldehyd abdestilliert und das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingedampft. Das Verfahren soll bei der Herstellung wasserdichter Gewebe, von Films, Membranen usw. Verwendung finden. K.

D. R.-P. Nr. 240951 vom 15. 12. 1909. Dr. Eduard van den Kerkhoff in Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung guttaperchaähnlicher Massen. Die Versuche, aus Nitrozellulose auch in der Kälte plastisch bleibende Massen herzustellen, die als Ersatz für Guttapercha sowie für viele technische Zwecke Verwendung finden können, hatten bisher nur geringe Erfolge aufzuweisen. Es wurde nun gefunden, daß man fette Oele und überhaupt Fette jeder Art in bedeutend größeren Mengen der Nitrozelluloselösung einverleiben kann, ohne daß die Masse durch Sauerwerden oder Verharzen der Oele oder Fette verdirbt, oder daß mit der Zeit die Zusätze sich beim Trocknen wieder ausscheiden, wenn man die Oele oder Fette zunächst mit gewissen organischen Verbindungen vorbehandelt und damit ihre Eigenschaften verändert. Als geeignet hierfür erwies sich eine große Anzahl organischer Verbindungen, insbesondere solche mit negativen Substituenten, wie z. B. die Nitrotoluole, Chlornitrobenzole, Nitroxylole, Naphthole, Chlor- und Nitrophenole, Azetophenol, Nitromethan und andere mehr. Diese Körper zeigen alle in mehr oder minder hohem Grade einerseits die Fähigkeit, das Verharzen oder Ranzigwerden der Fette und Oele hintanzuhalten oder ganz zu verhindern, andererseits besitzen sie ein gewisses Lölungs- bezw. Quellungsvermögen gegenüber Nitrozellulose, Erfordernisse, die als wesentlich erkannt worden sind für die Möglichkeit, der Nitrozelluloselösung bedeutend größere Fett- oder Oelmengen als bisher einzuverleiben, ohne daß diese Zusätze beim Trocknen der Masse wieder abgeschieden werden, und damit zu Produkten zu gelangen, die dauernd eine Plastizität besitzen, die etwa der der Guttapercha entspricht. Die Behandlung der Fette, Oele usw. mit den vorgenannten Verbindungen geschieht in der Weise, daß man die Mischung dieser Stoffe gegebenenfalls nach Zusatz indifferenter Lösungsmittel einige Zeit erwärmt. Die anzuwendende Temperatur, die Zeitdauer sowie die Mengen der dem Fett zuzusetzenden Substanz variieren je nach den gewählten Materialien; in einigen Fällen ist es auch notwendig, die Einwirkung durch Zuhilfenahme von Druck zu fördern. K.

D. R.-Patenr Nr. 241056 vom 17. 7. 1907 E. Rouxeville in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes, durch welches es gelingt, aus sogenannten Faktis wertvolle Kautschukersatzstoffe herzustellen. Für das neue Verfahren kommen solche Faktis in Betracht, welche durch Oxydation geeigneter Oele in bekannter Weise erzeugt werden. Wenn man diese Faktis mit dem Reaktionsprodukt aus Schwefelsäure und Terpentinöl oder mit den Komponenten dieses Reaktionsproduktes, welches der Hauptsache nach aus Cymol, Terpinolen, Isoterebenthen, Colophen und Camphen besteht, zusammenarbeitet, erhält man eine homogene, hochelastische, kautschukähnliche Masse, die vermutlich auch in ihrer chemischen Zusammensetzung dem natürlichen Kautschuk ziemlich nahe kommt. Beispiel: 50 g Faktis, die durch Vulkanisierung von Leinöl mit Chlorschwefel erhalten werden, 11 g des komplexen Reaktionsproduktes aus Schwefelsäure und Terpentinöl werden zunächst gut durchgemischt, dann geknetet und unter der erhitzten Presse bei etwa 180° drei Stunden lang gepreßt. K.

Britisches Patent Nr. 17596/1910. Frederik George Browne in Murrumbuna in Australien. Masse zur Behandlung von Fellen und Leder. Die zur Behandlung von Fellen und Häuten zwecks Steigerung ihrer Dauerhaftigkeit und Wasserdichtheit anzuwendende Masse wird dadurch erhalten, daß man Altkautschuk, dem man den Schwefel mit Hilfe von Natriumsulfid entzogen hat, mit Stearin, Paraffin oder Wachs oder beiden mischt, das Gemisch kocht, abkühlt und mit Benzin oder Naphtha mischt. K.

Britisches Patent Nr. 19730/1910. José Simao da Costa in Belem (Brasilien) und Robert Bridge in Castleton (Lancaster). Verfahren und Vorrichtungen zum Koagulieren des Kautschukmilchsaftes. Rauch wird in den Milchsaft mit Hilfe von Dampf, Luft oder dergl. eingeführt. Die dazu erforderliche Apparatur besteht aus einem Rauch- und Dampferzeuger, Vorrichtungen zum Einführen des Rauches in das Koagulationsgefäß und geigneten Preßwalzen. K.

Britisches Patent Nr. 19739/1910. Herbert Henry Tarver in Branstone. Herstellung von Gegenständen aus Altkautschuk, Ebonit, Vulkanit u. dgl. Die Masse wird, bevor sie in die Formen eingebracht wird, mit einer geringen Menge einer pulverisierten, beim Erhitzen auf oder noch unter die Vulkanisationstemperatur verdampfenden Substanz, wie Kampfer, gemischt und erhitzt, bis die Substanz sich verflüchtigt und die Luft aus der Form verdrängt hat. Dann wird die Masse unter Druck gesetzt und schließlich vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 25201/1910. Georges Raynaud in Paris. Industrielle Herstellung von Kautschuk. Durch ein Absorptionsmaterial, wie z. B. unvulkanisierter Kautschuk, fein verteiltes Terpentinöl wird zunächst mit sehr verdünnter, dann nach und nach mit konzentrierter und schließlich mit Schwefelsäure von 60—66° Bé behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 26870/1910. Osman Shaw und Rupert Cooke in Manchester. Verfahren und Vorrichtung zum Räuchern und Koagulieren von Kautschukmilchsaft. Der Rauch wird durch den Milchsaft mit Hilfe von komprimierter Luft oder eines komprimierten Gases hindurchgedrückt. Die zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparatur weist einen oder mehrere Injektoren auf. K.

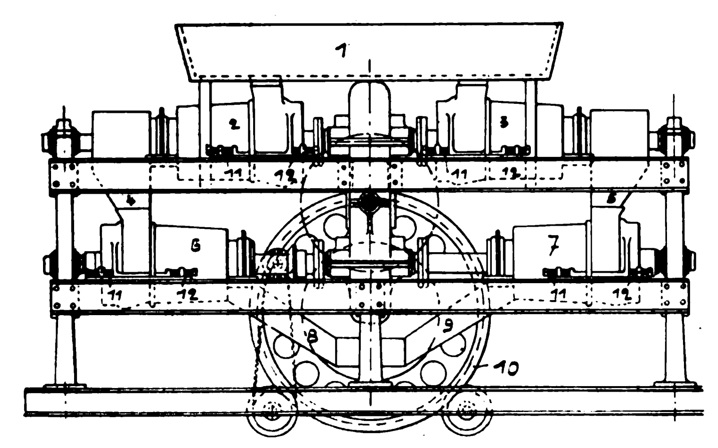
Britisches Patent Nr. 27186/1903. Robert Gray, George Osborn, Herbert Birtwhistle Stocks und Henry Graham White in Hooton. Verfahren zur Herstellung von Tragasolgummi aus Johannisbrot. Das Johannisbrot wird durch Wasser (und Erhitzen) zum Quellen gebracht, worauf die Schalen abgezogen werden, worauf man aus dem erhaltenen Gummi die Farbstoffe als Lacke (mittels Aluminiumsalz oder Bichromat) fällt. K.

Britisches Patent Nr. 27258/1910. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen aus Azetylzellulose. Die Azetylzellulose wird unter Erhitzen mit einem geringen Ueberschuß von Kampferersatzmitteln und Lösungsmitteln für die letzeren, die aber fällend auf Azetylzellulose einwirken, bis zur Erzielung einer gelatinösen Masse verknetet. K.

Britisches Patent Nr. 29277/1909. Georges Lilley in Westminster. Herstellung von synthetischem Kautschuk oder kautschukähnlichem Material. Mesopren wird in Gegenwart von freier Säure (Schwefelsäure, Salzsäure) oder eines Säureanhydrids auf Temperaturen unter 200° erhitzt. K.

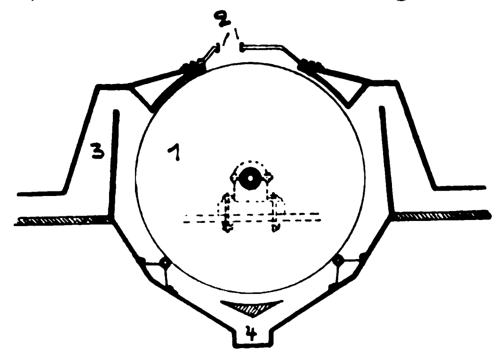
Französisches Patent Nr. 430106. Barthelemy Sourbet. Einrichtungen zum Gewinnen von Fichtenharz. Zum Zwecke, das Harz während des Sammelns vor Staub, Regen und Sonne zu schützen, sind die an den Bäumen anzuhängenden Töpfe (zum Auffangen des ausfließenden Harzes) mit Deckeln versehen und besitzen je ein Filter, um die Verunreinigungen von dem Harze zu scheiden. Außerdem ist der Sammelbehälter, in den die Töpfe entleert werden, durch eine Scheidewand in zwei Abteile geteilt, von denen das eine zur Aufnahme des Harzes, das andere zur Aufnahme des ätherischen Oeles dient. K.

Französisches Zusatzpatent Nr. 399896/14253. Société pour l'exploitation du caoutchouc au congo in Frankreich. Maschine zur Gewinnung von Kautschuk aus Schlingpflanzen und anderen Pflanzenteilen. Die zerkleinerten Pflanzenteile gelangen aus dem Behälter 1 in zwei Mühlen 2, 3, in denen sie von einem umlaufenden kegelförmigen Mahlkörper, der ebenso wie das ihn umgebende Gehäuse mit Zähnen versehen ist, gemahlen werden. Hierbei ballen sich die Kautschukteilchen zu-



sammen. Das Mahlgut fällt sodann durch Rohre 4, 5 in zwei weitere Mühlen 6, 7 und gleitet endlich durch Rohre 8, 9 in eine umlaufende Waschtrommel 10. In die Mühlen und die Trommel 10 wird Wasser geleitet, das die gemahlenen Holzteilchen fortschwemmt, während der Kautschuk in der Trommel zurückbleibt. Mittels Schrauben 11 und 12 kann die Entfernung zwischen den Mahlkörpern und den Gehäusen geregelt werden, so daß das Material mehr oder weniger zerkleinert wird. H.

Französisches Patent Nr. 430086. Société industrielle de photographie in Frankreich. Vorrichtung zur Herstellung von Blättern aus Zelluloid oder ähnlichem Material. Die Blätter werden durch Gießen einer Zelluloidlösung auf eine rotierende Metalltrommel 1 hergestellt, die außen mit Glas, Nickel, Silber, emailliertem Metall usw. überzogen ist. Der Gieß-



apparat ruht auf zwei Schienen 2 und wird parallel zur Achse der Trommel 1 verschoben, indem er an einer schraubenförmig die Trommel umgebenden Führung geführt wird. Innerhalb der Trommel sind Kühl- oder Heizrohre angeordnet, ebenso kann das die Trommel einschließende Gehäuse 3 gekühlt oder geheizt werden. Die kondensierten Dämpfe des Lösungsmittels sammeln sich im Kanal 4. H.

Französisches Patent Nr. 430250. Antoine Bapst in Frankreich. Befestigung von Einlagen oder ähnlichen Stücken an plastischen Stoffen. Die Einlagen aus Metall werden vor dem Aufpressen erhitzt, so daß sie das Material erweichen. Zur Erreichung einer sicheren Befestigung werden die Einlagen zweckmäßig mit Klammern, Kerben oder ähnlichen Haltemitteln versehen. H.

Französisches Patent Nr. 430473. Fritz Peleumer. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk-, Guttapercha- und Balateschaum in der Wärme. Das Material wird in der Hitze unter Ueberdruck in Gegenwart eines Gases vulkanisiert. Um die Menge des absorbierten Gases zu erhöhen, setzt man der Masse poröse Stoffe wie Kieselgur, Holzmehl u. dgl zu. K.

Französisches Patent Nr. 430532. William Wildman und James Christy, Behandlung von vulkanisiertem Kautschuk. Der fein zerteilte Altkautschuk wird in einer salzsauren Lösung unter Atmosphärendruck gekocht, dann gewaschen, neutralisiert, in einer Kochsalzlösung bei Atmosphärendruck und endlich im geschlossenen Gefäß bei 155—180° C 3—5 Stunden lang in einer Aetznatronlösung gekocht. Hierauf mischt man die Masse. K.

Französisches Patent Nr. 430881. Urban Chandeysson. Neue elastische Massen. Stärke wird solange in Formaldehyd getaucht, bis sie Pastenform angenommen hat. In diesem Augenblick mischt man sehr fein pulverisierte Pottasche bei. Ferner läßt man ein vegetabilisches Oel (Leinöl) mit Salpetersäure kochen, bis eine viskose Masse entsteht, die man der in obenerwähnter Weise behandelten Stärke beimischt, während man gleichzeitig eine geringe Menge Gummiharz (vorzugsweise Elemiharz) zusetzt. Dann mischt man alles gründlich und gibt dem Gemisch die gewünschte Form, worauf man es endlich trocknet. An Stelle der Pottasche kann man auch Gemische dieser mit Bichromat, Cyankali oder anderen Kaliverbindungen anwenden. Ferner kann ein Teil des Formaldehyd durch Salzsäure ersetzt werden. Eventuell kann man auch Magnesiumskarbonat bei dem Verfahren mit verwenden. K.

Französisches Patent Nr. 431052. Naaml. Venn. „Hollandsche Zijde Mij“ Herstellung eines zur Kunstseidefabrikation und anderen geformten Produkten bestimmten plastischen Masse mit Hilfe von Milch. Man zersetzt die Eiweißstoffe der Milch durch Einwirkung von Pyrophosphat, worauf man aus der sich bildenden Flüssigkeit mit Hilfe von Kaseinfüllmitteln ein Produkt erhält, das sich vorzüglich zur Seidefabrikation eignet. K.

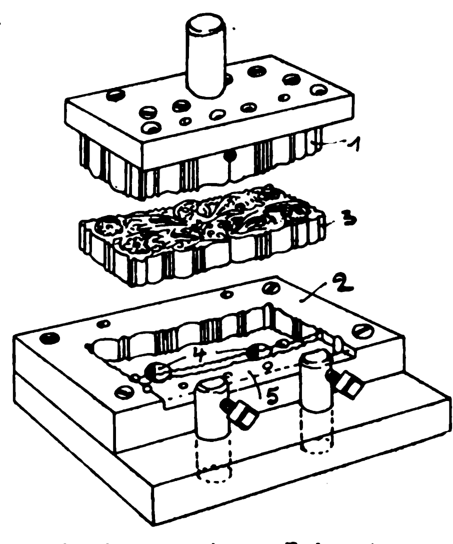
Französisches Patent Nr. 430511. Société Internationale „Asia-Cautchouc“; Verfahren zur Behandlung von Kautschuk oder dergl. und Harz enthaltenden Substanzen. Der Kautschuk wird in einer Knetmaschine mit Schwefelkohlenstoff und Azeton systematisch behandelt K.

Schweizerisches Patent Nr. 49731. Alois Steinbrunner in Zürich (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von für Bauzwecke bestimmten Formstücken Die z. B. als Bedachungs- und Bekleidungsmaterial dienenden Platten werden dadurch erhalten, daß man Asphaltmehl mit Faserstoffen mineralischer oder vegetabilischer Herkunft mit Wasser in einem Holländer mischt, den erhaltenen Brei mit einem erhärtenden Bindemittel (z. B. hydraulischen Zement) zusammenarbeitet mittels geeigneter Maschinen (Pappmaschine, Zylinderpapiermaschine, Filter- oder Mörtelpresse) zu Formstücken preßt, eventuell zerschneidet und nochmals kalt oder warm preßt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51291. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk. Isopren wird eventuell unter Zusatz katalytisch wirkender Substanzen erhitzt (z. B. 3—4 Tage lang im Autoklaven auf 100°). K.

Schweizerisches Patent Nr. 51459. Jérome Smith in New-York (U. St. A.) Kautschuk enthaltende Masse. Man mischt fein zerteiltes Bitumen (z. B. Grahamit, ein Asphaltit) mit regenerierten Kautschukabfällen, Kautschuk und eventuell Schwefel und setzt das Gemisch unter Druck. Es resultiert eine elastische, gegen Wärme widerstandsfähige, schlechtleitende und gegenüber Kautschuk luft- und chemikalienbeständigere Masse. K.

Amerikanisches Patent Nr. 999303. Morris Falk in Leominster (Massachusetts): Stanze zur Herstellung von Kämmen und ähnlichen Gegenständen aus Zelluloid, Horn usw. Die Stanze besteht aus der Patrize 1 und der Matrize 2, in welche die geprägte Formplatte 3 paßt. Soll ein dieser Platte entsprechender Gegenstand hergestellt werden, dann wird die Platte



3 in die Matrize 2 gelegt, wo sie von Federn 4 getragen wird, hierauf die Materialplatte aufgebracht und die Patrize 1 eingeführt. Wenn dagegen ein Kamm geformt werden soll, wird ein seitliches, eine Aussparung genau ausfüllendes Stück 5 entfernt, so daß hier an dem in der Stanze befindlichen Stück ein Teil der Materialplatte zur Herstellung der Kammzähne sitzen bleibt. H.

Amerikanisches Patent Nr. 993321. George D. C. Coddington in West Middletown (Ohio). Maschine zum Formen von Siegellack. Die Maschine besteht im wesentlichen aus einem Behälter zur Aufnahme des geschmolzenen Siegellacks, einer damit verbundenen Abmeßvorrichtung, mehreren nebeneinander angeordneten Formen, die die Masse aus der Abmeßvorrichtung empfangen, und Vorrichtungen, die zwischen dem Behälter und den Formen arbeiten und das aus einer Form Heraustropfende in die nächste Form leiten. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1004096. Frederik Henry Smith in Eccles (England). Maschine zur Herstellung hohler Gummibälle. Die Maschine besitzt zwei gegeneinander bewegliche Kolben, die zwei Stanzmesser tragen, welche aus zwei zwischen sie gelegte Gummiplatten zwei Stücke ausschneiden und gleichzeitig an den Rändern zu einem hohlen Ballwerkstück verbinden, das in der üblichen Weise weiter verarbeitet wird. Die ausgeschnittenen Stücke haben ovale Form wie die bekannten Filzüberzüge von Tennisbällen. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Gesetz, betreffend die Handelsbeziehungen zum Britischen Reiche. Eine der Vorlagen, die dem deutschen Reichstage unter allen Umständen noch im Laufe des Jahres 1911 zur verfassungsmäßigen Beschlußnahme vorgelegt werden mußte, ist der Entwurf eines Gesetzes, betreffend die Handelsbeziehungen zum Britischen Reiche. Unterm 30. Mai 1865 hatte der deutsche Zollverein mit Großbritannien einen Handelsvertrag abgeschlossen. Dieser Vertrag hatte nicht nur Gültigkeit für Großbritannien und Irland allein, sondern er umfaßte auch die zu diesen Ländern gehörigen Gebiete mit Einschluß der Kolonien und der auswärtigen Besitzungen. Abgesehen davon, daß sich die beiden Kontrahenten in diesem Vertrage gegenseitig das Recht der vollen Meistbegünstigung zusagten, bestimmte Artikel 7 desselben, daß die britischen Kolonien nicht das Recht haben sollten, zugunsten des Mutterlandes Differentialzölle zu erheben. Infolge dieses Vertrages hatten selbst die britischen Kolonien mit Selbstverwaltung (Kanada, Neufundland, Natal, Kapland, Neuseeland, Südaustralien, Westaustralien, Tasmanien, Viktoria, Queensland, Neusüdwales) nicht das Recht, selbständig ohne die Zustimmung des Mutterlandes Handelsverträge untereinander oder mit anderen fremden Ländern abzuschließen. Von wie großer Tragweite diese Bestimmung gewesen ist, haben wir in erster Linie im Hinblick auf Kanada zu bemerken Gelegenheit gehabt. Als Kanada im Jahre 1897 einen neuen Zolltarif aufgestellt hatte, der für die Erzeugnisse des Mutterlandes niedrigere Zollsätze vorsah als für die der anderen Länder, sah sich England veranlaßt, den deutsch-englischen Handelsvertrag zu kündigen, damit nicht auch Deutschland auf die ermäßigten kanadischen Zollsätze Anspruch erheben konnte, die ausschließlich englischen Waren zugute kommen sollten. Auf diese Weise erreichte der deutsch-englische Handelsvertrag mit dem 30. Juli 1898 sein Ende. Von diesem Zeitpunkte ab wurde der deutsche Bundesrat, um die bedeutsamen Handelsbeziehungen zwischen den beiden Ländern nicht zu stören, zunächst bis zum 30. Juli 1899 gesetzlich bevollmächtigt, den Angehörigen und den Erzeugnissen des Vereinigten Königreichs von Großbritannien und Irland sowie den Angehörigen und den Erzeugnissen britischer Kolonien und auswärtiger Besitzungen diejenigen Vorteile einzuräumen, die seitens des Reiches den Angehörigen oder den Erzeugnissen des meistbegünstigten Landes gewährt werden. Diese Ermächtigung war als ein Provisorium gedacht, das bis zum Abschlusse eines neuen Handelsvertrages mit England in Geltung bleiben sollte. Ein solcher Vertrag ist aber in der Folgezeit nie zum Abschluß gelangt. Die dem deutschen Bundesrate erteilte Befugnis wurde — wie in einer dem Reichstage vorgelegten amtlichen Denkschrift ausgeführt wird — in der Folgezeit wiederholt verlängert. Das Gesetz vom 13. Dezember 1909, betreffend die Handelsbeziehungen zum Britischen Reiche, durch welches dem Bundesrat in Anknüpfung an frühere gleichartige Gesetze die oben im Wortlaut angezogene Ermächtigung erteilt wird, hatte Wirksamkeit bis zum 31. Dezember 1911. Demgemäß mußte über die fernere Regelung der Handelsbeziehungen zum Britischen Reiche Bestimmung getroffen werden, was durch die Erteilung derselben Ermächtigung an den Bundesrat bis zum 31. Dezember 1913 auch geschehen ist. Der Bundesrat hat, wie in früheren Jahren, von der ihm erteilten Befugnis in der Weise Gebrauch gemacht, daß die Vorteile des Gesetzes den Angehörigen und den Erzeugnissen des großbritannischen Mutterlandes sowie der britischen Kolonien und auswärtigen Besitzungen mit Ausnahme von Kanada eingeräumt wurden. Vom 1. März 1910 ab sind diese Vergünstigungen für 25 Nummern des deutschen Zolltarifes auch Kanada zugebilligt worden. Kanada hat von dem gleichen Tage ab die Zuschlagszölle von 33⅓ Prozent aufgehoben, welche seit dem Jahre 1903 von deutschen Erzeugnissen erhoben wurden. Die Verständigung mit Kanada ist eine provisorische und kann von beiden Teilen mit einer Frist von zwei Monaten gekündigt werden, falls in angemessener Zeit ein Handelsvertrag nicht zustande kommt. Im übrigen hat sich die Rechtslage der Handelsbeziehungen zu Großbritannien und seinen Kolonien nicht verändert. Der Handelsverkehr zwischen dem Deutschen Reiche und dem britischen Gesamtreiche in den Jahren 1907 bis 1910 folgt im wesentlichen den Bahnen, welche die gesamte Weltwirtschaft in diesen Jahren durchlaufen hat. Das Jahr 1907 stand unter dem Einfluß der angespannten Tätigkeit aller wirtschaftlichen Kräfte, im folgenden Jahre setzte fast auf allen Gebieten ein Rückgang ein, während vom Jahre 1910 ab wieder eine aufsteigende Bewegung beginnt. So weist auch der deutsch-britische Verkehr fast überall für 1908 geringere Zahlen auf als für 1907. Die Jahre 1909 und 1910 bringen wieder eine wesentliche Zunahme. Zwar hat die Einfuhr aus dem britischen Weltreich im Jahre 1910 mit 1733,1 Millionen Mark diejenige des Jahres 1907 mit 1806,2 Millionen Mark nicht ganz erreicht, die Ausfuhr dorthin hat aber im Jahre 1910 mit 1392,8 Millionen Mark diejenige des Jahres 1907 mit 1326,6 Millionen Mark, welche den bisherigen Höchststand darstellte, überflügelt. Der deutsche Außenhandel mit dem britischen Gesamtreich (einschließlich Kolonien) nahm in den Jahren 1909 und 1910 in der Einfuhr und Ausfuhr wiederum, wie früher, die erste Stelle ein.

Die Einfuhr (ohne Edelmetalle) hatte im

Jahre	einen Wert von Millionen Mark	= Prozent der Gesamteinfuhr
1907	1806,2	20,7
1908	1358,5	17,7
1909	1505,0	17,7
1900	1743,1	10,4

Die Ausfuhr (ohne Edelmetalle) hatte im

Jahre	einen Wert von Millionen Mark	= Prozent der Gesamtausfuhr
1907	1326,6	19,4
1908	1242,0	19,4
1909	1255,4	19,0
1910	1392,8	18,6

Die Handelsbilanz war, wie auch in früheren Jahren, für Deutschland passiv. Die Minderausfuhr belief sich im Jahre 1907 auf 479,6 im Jahre 1908 auf 116,5 im Jahre 1909 auf 219,7 und im Jahre 1910 auf 340,3 Millionen Mark. Bis zum Jahre 1907 stand das Mutterland Großbritannien an der Spitze aller Länder, mit denen Deutschland Handel treibt. 1908 wurde es von den Vereinigten Staaten von Amerika überholt, stand 1909 hinter den Vereinigten Staaten und dem europäischen Rußland an dritter Stelle und nimmt im Jahre 1910 mit 1868,6 Millionen Mark Gesamtumsatz hinter dem europäischen Rußland, aber vor den Vereinigten Staaten, den zweiten Platz ein. Der Gesamtwarenumsatz mit Großbritannien, den Vereinigten Staaten von Amerika und Rußland erreichte in den Jahren 1907 bis 1910 folgende Werte:

	Großbritannien	Vereinigte Staaten	Rußland
		Millionen Mark	
1907	2037,8	1972,6	1546,1
1908	1694,0	1790,9	1395,8
1909	1738,3	1868,9	1808,2
1910	1668,6	1820,3	1933,7

Hierbei ist aber zu beachten, daß aus und über Großbritannien weit mehr Waren bezogen wurden, als die deutsche Einfuhrstatistik nachweist, weil ein großer Teil der in London, Liverpol usw. gekauften Waren in überseeischen Ländern erzeugt oder hergestellt und daher nach den bestehenden Vorschriften für diese angeschrieben wird. Mit welchen Werten die hauptsächlichsten Länder an der Einfuhr und Ausfuhr Deutschlands in den beiden letzten Jahren beteiligt waren, geht aus den nachstehenden Angaben hervor.

Einfuhr:	1910	1909
Rußland	1386,6	1363,9
Vereinigte Staaten von Amerika	1187,6	1262,6
Großbritannien	766,6	723,3
Oesterreich-Ungarn	759,2	754,7
Frankreich	508,8	485,1
Britisch Indien	404,0	317,0
Ausfuhr:		
Großbritannien	1102,0	1015,0
Oesterreich-Ungarn	821,6	767,3
Vereinigte Staaten von Amerika	632,7	606,3
Rußland	547,1	444,5
Frankreich	534,4	455,1
Niederlande	498,7	453,5

Der Handelsverkehr mit den britischen Kolonien zeigt im allgemeinen dieselbe Entwickelung wie der Verkehr mit dem Mutterlande. Die Bedeutung des Warenverkehrs zwischen Deutschland und den auswärtigen Besitzungen Großbritanniens im Jahre 1910 geht aus der nachstehenden Uebersicht hervor.

	Einfuhr	Ausfuhr
	Millionen	Mark
Großbritannien	766,6	1102,0
Gibraltar, Malta, Cypern	1,1	2,5
Britisch Ostafrika	6,9	2,9
Britisch Südafrika	59,4	54,9
Britisch Westafrika	108,3	15,2
Aden	0,2	0,1
Britisch Indien	404,0	89,7
Britisch Malakka	45,6	10,2
Ceylon	35,4	3,2
Hongkong	0,1	4,0
Kanada	10,6	36,6
Uebriges britisches Amerika	12,2	2,5
Australischer Bund	267,9	63,3
Neuseeland	5,1	5,9
Uebriges britisches Australien	8,7	0,6
Zusammen	1733,1	1392,8

Deutschland nahm 1908 von den fremden Ländern in der englischen Ausfuhr die erste Stelle ein vor den Vereinigten Staaten von Amerika, während es bisher hinter diesen an zweiter Stelle stand, ist aber im Jahre 1909 wieder von ihnen überflügelt worden. In der Einfuhr behauptete es hinter den Vereinigten Staaten von Amerika den zweiten Platz. Großbritannien nahm 1909 von letzteren mehr als doppelt so viel Waren als von Deutschland. Nach der englischen Handelsstatistik wurden 1909 von deutschen Waren 58,3 Prozent über deutsche, 29,8 Prozent über niederländische, 11,4 Prozent über belgische, der Rest über andere Häfen nach Großbritannien ausgeführt. Was die deutsche Ausfuhr der für uns der Hauptsache nach in Be-



tracht kommenden Erzeugnisse nach Großbritannien anbetrifft, so stellte sich dieselbe nach der deutschen amtlichen Handelsstatistik in den beiden letzten Jahren wie folgt. Die Mengen verstehen sich in Doppelzentner netto, die Werte sind in 1000 Mark angegeben, so daß die Zahl 100 also bei den Werten 100 000 Mark bedeutet.

Deutschland setzte ab nach Großbritannien:

Statist. Nummer	Bezeichnung der Warengattung	1910		1909	
		Dz.	Wert	Dz.	Wert
98 e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	22	3	287	28
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genuß	254	15	173	9
394 a	Kunstseide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	459	609	255	352
394 b	—: gefärbt	6	12	9	15
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	1	0	9	17
504 a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt usw.	4	1	35	7
504 b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Wachsmusselin, Wachstaft	127	34	73	16
508 a	Fußbodenbelag aus Linoleum usw., in der Masse: einfarbig, unbedruckt	3777	220	2649	133
508 b	—: einfarbig, bedruckt	52	5	43	2
509	—: mehrfarbig, auch bedruckt	8212	665	9662	700
510	Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum	408	34	359	28
506	Gewebe mit Zellhorn überstrichen	29	11	23	9
99	Kampfer	116	38	365	110
554	Künstliches Leder aus Lederabfällen	12	7	92	10
639 a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	2093	890	2493	1122
639 b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	486	242	402	211
640	Waren aus Zellhorn, Galalith usw., anderweit nicht genannt	3599	2698	2601	2081
650 b	Chemisch bereiteter Holzstoff, Stroh-, Esparto- und anderer Faserstoff	316037	5015	308912	6184

Umgekehrt bezog Deutschland aus Großbritannien die folgenden für uns in Frage kommenden Erzeugnisse.

Deutschland bezog aus Großbritannien:

Statist. Nummer	Bezeichnung der Warengattung	1910		1909	
		Dz.	Wert	Dz.	Wert
98 e	Oelkautschuk und andere Kautschukersatzstoffe	1245	125	1414	141
99	Kampfer	615	215	696	237
373	Käsestoff und Zubereitungen daraus, nicht zum Genusse	645	39	658	33
394 a	Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt: ungefärbt	467	607	492	738
394 b	—: gefärbt	9	14	3	5
395	Kunstseide, zweimal gezwirnt	—	—	1	2
504 a	Wachstuch, grobes: mit rauher Oberfläche, unbedruckt, Packfilz, ungefärbt	41	6	34	5
504 b	—: mit glatter Oberfläche, bedruckt; Ledertuch; Packfilz, gefärbt; Wachsmusselin, Wachstaft	2592	597	2030	407
506	Gewebe, mit Zellhorn überstrichen	39	17	43	18
508 a	Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, in der Masse: einfarbig, unbedruckt	404	23	250	13
508 b	—: einfarbig, bedruckt	468	29	347	20
509	—: mehrfarbig	23	2	62	5
554	Künstliches Leder aus Lederabfällen	45	5	1	0
639 a	Zellhorn, Galalith usw.: rohe Stücke, Blätter, Blöcke usw.	1199	510	1367	615
639 b	—: bearbeitete Blätter, Platten, Röhren, Stäbe usw.	109	60	126	72
640	Waren aus Zellhorn, ähnlichen Formerstoffen (Galalith) usw., anderweit nicht genannt	840	1022	685	685
650 b	Chemisch bereiteter Holz-, Stroh-, Esparto- und anderer Faserstoff	2748	49	239	4

Die vorstehenden Ausführungen ergeben, daß es im beiderseitigen Interesse geboten erscheint, für den ungestörten Fortgang der bedeutsamen Handelsbeziehungen zwischen Deutschland und dem Britischen Reiche Sorge zu tragen. Dies soll, wie in den Vorjahren, dadurch erreicht werden, daß die dem Bundesrat erteilte Vollmacht zu einer einstweiligen Regelung dieser Beziehungen um zwei Jahre verlängert worden ist. J. B.

Caoutchouc Indigène, A.-G. in Brüssel. Unter dieser Firma wurde eine Gesellschaft mit einer Million Francs Aktienkapital gegründet, welche die Verarbeitung von altem Kautschuk nach einem neuen Verfahren betreiben soll.

American Artificial Silk Manufacturing Company. Unter dieser Firma wurde mit einem Kapital von zwei Millionen Dollars eine Gesellschaft gegründet, die in Camden, N.-J., eine große Kunstseidenfabrik errichten wird. — In die Vereinigten Staaten werden jährlich zwei Millionen amerikan. Pfund Kunstseide als Rohmaterial eingeführt, weitere sechs Millionen Pfund in fertigen Industrieerzeugnissen. Bei dem hohen Zoll glaubt man, daß die neue Gesellschaft konkurrenzfähig sein wird. — Präsident der neuen Gesellschaft ist John Bister in Newyork (gleichzeitig Präsident der Rodger Thompsen Givernaud Silk Mills); Vizepräsident ist Henry Bernstein von der Firma B. Kaufmann Co. in Philadelphia (Seidenband-Fabrik); zum Fabrikleiter wurde Carl v. Wögerer, früher Geschäftsführer der Kunstseidenfabrik in Trautenau (Böhmen) ernannt.

Rechtsstreite.

Zwischen der Aktiengesellschaft **Sächsische Kunstseidewerke** und der **Stadtgemeinde Elsterberg** schwebt zur Zeit ein Zivilprozeß vor dem hiesigen Landgericht. Die Stadtgemeinde Elsterberg verlangt von genannter Gesellschaft die für den Grundstückserwerb aufgewendeten 25 000 Mk., weil die bei Gründung der Werke abgeschlossenen Bedingungen nicht erfüllt seien. Die Stadtgemeinde Elsterberg hatte den Sächsischen Kunstseidewerken das nötige Baugelände unentgeltlich, aber unter gewissen Voraussetzungen überlassen. Erstens sollte die Fabrik mindestens 20 Jahre in Elsterberg verbleiben, und weiter sollte die Fabrik in dem im Gründungsprospekt angegebenen Umfang erbaut werden; die Stadt ging dabei von der Annahme aus, daß eine große Zahl Arbeiter in Elsterberg ansässig und ihr außerdem eine ergiebige Steuerquelle zugeführt würde. Nachdem nun die Inbetriebstellung der Kunstseidewerke unterblieben sei und die jetzige Plüschfabrikation in dem Betriebe nur einen sehr geringen Umfang angenommen habe, müsse die Stadtgemeinde auf der geforderten Entschädigung bestehen. Der Vertreter der Kunstseidewerke betonte, daß die Abschließung des fraglichen Vertrages nicht durch die Gesellschaft, sondern durch drei Gründer erfolgt sei. Das überlassene Grundstück sei wertlos gewesen, und die früher aufgestellte Rentabilitätsberechnung sei sehr vorsichtig gewesen. Nur dadurch, daß die Preise für Kunstseide in Deutschland plötzlich um 150 Prozent herabgegangen seien, sei die aufgestellte Rechnung über den Haufen geworfen worden. Im übrigen stehe im Statut der Gesellschaft, daß in der Fabrik auch andere Waren fabriziert werden können. Die jetzt in den Gebäuden untergebrachte Plüschfabrik sei eine der größten in Deutschland, die Gesellschaft müßte außerdem mindestens 30 000 Mk. versteuern. Weiter habe die Gesellschaft jetzt noch ein anderes Unternehmen in den Räumen untergebracht und eine Reihe von Arbeitern und Vorarbeitern stände dort in Beschäftigung. Eine Täuschung durch die Gesellschaft könne nicht vorliegen. Der Prozeß wird jedenfalls längere Zeit in Anspruch nehmen, da beide Parteien neue Beweisanträge gestellt haben.

Unglücksfälle.

Die Brandgefahr in der Zelluloid-Industrie. Der Deutsche Holzarbeiterverband hat — in Gemeinschaft mit anderen Organisationen — vor einiger Zeit an den Bundesrat und den Reichstag eine Petition gerichtet, in welcher unter eingehender Darlegung der Feuersgefahr durch Gutachten eines Sachverständigen begründete Abwehrmaßnahmen gegen die Feuersgefahr in den Zelluloid verarbeitenden Betrieben gefordert wurden. Unter Anlehnung an eine österreichische, die gleiche Materie behandelnde Verordnung forderte die Petition eine Bundesratsverordnung für den Schutz der in der Zelluloidbranche beschäftigten Arbeiter.

Die Petition machte bezüglich der Frage, welche Anforderungen die gewünschte Verordnung zu erfüllen habe, die nachfolgenden Vorschläge:



1. Konzession für die Anlage der Betriebe. Es erscheint uns notwendig, daß nicht nur die Zelluloidfabriken, sondern auch die verarbeitende Industrie der Konzessionspflicht nach § 16 der Gewerbeordnung unterstellt werden. Die Unglücksfälle, die wir dargestellt haben, beweisen, welche Gefahr für die Umgebung solcher Betriebe besteht und lassen den Anspruch gerechtfertigt erscheinen, daß in der Nähe von Wohnstätten solche Betriebe überhaupt nicht errichtet werden dürfen. Desgleichen erscheint es zweckmäßig, daß auch mehrere Etagen übereinander solche Betriebe ihre Betriebsstätten nicht haben sollten, da es sich wiederholt gezeigt hat, daß bei ausbrechenden Bränden den beschäftigten Personen die Flucht aus solchen übereinanderliegenden Räumen nicht möglich ist, selbst wenn mehrere Ausgänge vorhanden sind. Die Arbeitsräume sollten nur zur ebenen Erde oder in der obersten Etage eines Hauses liegen und die Räume, in denen Zelluloid verarbeitet wird, getrennt von den übrigen Arbeitsräumen eines gemischten Betriebes gehalten werden. Es kann auch nicht genügen, daß, wie es hier geschehen ist, die Polizei besondere Verordnungen erläßt, die aus feuerpolizeilichen Rücksichten diktiert sind, vielmehr scheint es geboten, daß allgemein durchgreifende Vorschriften erlassen werden.

2. Ein genügender Luftraum für die Arbeiter. Es wird vielfach von den Arbeitern Klage geführt und die Statistik der beiden Gewerkschaften ergibt die Richtigkeit dieser Beschwerde, daß die Maschinen in diesen Betrieben eng aneinander stehen, so daß ein schnelles Hindurchkommen bei einer eiligen Flucht nicht möglich ist. Solche Hindernisse, die bei ernsten Gefahren sich wiederholt unangenehm bemerkbar gemacht haben, müssen beseitigt werden. Es muß ein freies Hantieren und ungehindertes Durchgehen durch die Arbeitsräume möglich sein und das enge Zusammenrücken der Arbeitsplätze verboten werden.

3. Freie Ausgänge. Für diese Betriebe genügt nicht ein Ausgang, sondern es muß dem Arbeiter möglich sein, sobald ein Ausgang durch Feuer oder Qualm versperrt ist, einen anderen wählen zu können. Je nach der Größe des Betriebes und der Betriebsstätte wird man nicht nur zwei, sondern mehrere Ausgänge fordern müssen. Die Türen müssen nach außen aufschlagen.

4. Sofortige Beseitigung der Abfälle und halbfertiger Arbeit. Gerade die Ansammlung der Abfälle sowohl im Betriebsraum als in besonderen Lagerstätten hat vielfach Anlaß zum Entstehen von Bränden gegeben. Die feinen Späne, die bei der Bearbeitung des Materials entstehen, entzünden sich sehr leicht und kommen solche Entzündungen oft sogar bei der Verarbeitung in der Fräsmaschine vor, denn es genügt ein starkes Warmlaufen des Materials, um die feinen Späne zum Glimmen zu bringen. Wird diese Gefahr nicht sofort vom Arbeiter erkannt, so entsteht ein schnelles Umsichgreifen des Brandes. Es muß deshalb verlangt werden, daß mehrmals am Tage die Abfälle beseitigt werden und nicht große Massen im Betriebe lagern, sondern bald beseitigt werden. Der Brand der Sailerschen Fabrik in Wien läßt darauf deuten, daß gerade durch die große Lagerung von Abfällen der Brand zustande gekommen ist und schnell umfangreiche Nahrung fand. Auch bietet die Ansammlung des Materials zur Bearbeitung (Pressen und Malen) eine große Gefahr; die halbfertigen Fabrikate sollten in einem besonderen Trockenraum untergebracht werden. In den Arbeitsräumen darf nur soviel Material lagern, als zu einem halbtägigen Gebrauch nötig ist.

5. Wiederholtes Staubentfernen. Bei der Verarbeitung des Materials entwickelt sich sehr viel Staub, der wiederholt entfernt werden muß, weil er gleichfalls eine sehr große Entzündungsgefahr bietet. Es müssen deshalb die baulichen Einrichtungen des Betriebes so gestaltet sein, daß eine Entfernung des Staubes regelmäßig und leicht durchgeführt werden kann.

6. Die Heizungsanlagen müssen so eingerichtet sein, daß sie eine Entzündung des Materials nicht herbeiführen können. Insbesondere ist die Verwendung von eisernen Oefen im Betriebe zu untersagen. Empfehlen wird sich für diese Betriebe die Warmwasserheizung. Wenn Schamotte- und Kachelöfen benutzt werden, so muß die Feuerung der Oefen immer von einem vom Betriebe abgesonderten Raum aus geschehen. Die Pressen und Wärmeapparate müssen mittels Dampfheizung erhitzt werden.

7. Die Beleuchtung der Betriebsstätte sollte, wenn möglich, durch elektrisches Licht geschehen, Gaslicht nur mit großer Vorsicht verwendet und Petroleumlicht überhaupt als Beleuchtungsmittel ausgeschieden werden.

8. In jedem Betriebe müssen Feuerlöscheinrichtungen vorhanden sein, besonders bedarf es der Verordnung, daß an jedem Arbeitsplatz ein mit Wasser gefüllter Eimer steht, so daß kleine Brände leicht gelöscht werden können. Es bedarf außerdem der Einrichtung von Alarmsignalen, um die im Betrieb beschäftigten Arbeiter auf die Gefahr aufmerksam zu machen.

9. Brennbare Flüssigkeiten, wie Spiritus, Aether usw. sollten nur in geringen Mengen in der Betriebsstätte vorhanden sein, vor allen Dingen ist jedes Lagern von diesen Brennstoffen im Betriebe zu untersagen,

10. Der Lagerraum, in dem größere Bestände vorhanden sind, ist von außen zu beleuchten.

11. Die Lagerräume dürfen nicht jedermann zugänglich sein, sondern nur bestimmten vom Betriebsunternehmer beauftragten Personen.

12. Das Betreten der Lagerräume mit offenem Licht sowie das Rauchen im Betriebe muß streng verboten werden. In der Betriebsstätte darf nur soviel Material vorhanden sein, als zum Tagesverbrauch notwendig ist. Die Abfälle, und wenn möglich, die Rohmaterialien sind in Wasserbehältern aufzubewahren.

13. Bei größeren Lagerungen müssen Vorschriften erfüllt werden, wie sie für das Lagern von Pulver und explosiven Stoffen gefordert werden.

14. Für die Durchführung der peinlichen Innehaltung der Verordnung trägt der Unternehmer die Verantwortung oder eine von ihm zur Aufsicht beauftragte Person.

15. Die Beschäftigung von jugendlichen Arbeitern unter 18 Jahren muß in solchen Betrieben untersagt werden, da solchen jugendlichen Arbeitern die Gefahr des Betriebes in der Regel unbekannt sein dürfte und man in solchen Betrieben Arbeiter und Arbeiterinnen in jugendlichem Alter nicht der Gefahr aussetzen sollte, durch Leichtfertigkeit und Unachtsamkeit schweres Unheil herbeizuführen.

16. Verbot der Hausarbeit. Es hat sich in letzter Zeit der Umfang der Hausarbeit für diese Industrie sehr gesteigert. Es ist klar, daß bei der Hausarbeit die Gefahr von Bränden außerordentlich erhöht wird, weil hier alle Aufsicht fehlt, wie der Gefahr entgegengewirkt werden könnte, und bei Bränden ein schweres Unheil angerichtet werden kann, wenn solche Betriebsstätten inmitten von Wohnungen sich befinden. Wenn uns bisher größere Unglücksfälle nicht bekannt geworden sind, so möchten wir dennoch schon heute auf die Gefahr hinweisen, ehe es zu schweren Unfällen kommt.

17. Die Lagerung von Zelluloid in Handelsgeschäften wird gleichfalls einer besonderen Fürsorge durch Verordnung bedürfen. Es ist gar nicht abzusehen, welch schwere Unglücksfälle in großen Geschäftshäusern dadurch entstehen können, wenn ein oft sehr umfangreiches Lager von Zelluloidgegenständen in Brand geraten sollte. Es müßte auch hier Fürsorge getroffen werden, daß die Lagerung in Verkaufslokalen auf das weitgehendste beschränkt wird und für den Fall, daß in umfangreicher Weise Gegenstände zum Verkauf angeboten werden, diese Verkaufsräume besonders von den übrigen getrennt und durch besondere Absperrungen geschützt werden.

18. Die Herstellung von Zelluloidarbeiten im Gefängnis sollte unter allen Umständen verboten werden. Wie uns berichtet wurde, sind im Nürnberger Gefängnis seinerzeit Zelluloidarbeiten hergestellt worden. Bei Entstehung eines Brandes würde in den engen Räumen des Gefängnisses der Gefangene unrettbar verloren sein, wenn in seiner Zelle oder in seiner Werkstatt mit verschlossenen Ausgängen ein Feuer ausbrechen sollte.

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung von Isopren. (Von Dr. Carl Harries in Kiel, Bismarckallee 12.) Deutsche Patent-Anmeldung H. 51405, Kl. 12o, vom 2. August 1910. Ipatieff (Journ. f. prakt. Chemie, 53, 149, und 55, 1) hat angegeben, daß Amylenbromid $(CH_3)_2 : CBr - CHBr . CH3$ beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Bromwasserstoff abspaltet und Dimethylallylen $(CH_3)_2C = C = CH_2$ vom Siedepunkt 39—40° liefert. Wenn man dieses Dimethylallylen dann wieder mit Bromwasserstoff behandelt, so lagert sich letzteres in anderer Weise an das Allylen an und es entsteht das Bibromid $(CH_3)_2 CBr—CH_2—CH_2Br$, dieses soll dann mit alkoholischem Kali in geringer Ausbeute Isopren vom Siedepunkt 33—40° entstehen lassen. Er benutzt hierbei Temperaturen, die jedenfalls 200° nicht übersteigen. Diese Angaben von Ipatieff haben sich bei der Nachprüfung bestätigt, nur hat ein Vergleich mit einem auf anderem synthetischen Wege dargestellten Isopren ergeben, daß das „Isopren Ipatieff" nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von $^1/_3 - ^1/_2$ Isopren und $^2/_3 - ^1/_2$ Dimethylallylen besteht. Es besitzt nämlich einen Brechungswinkel von 53° 35'—55° 40' wie natürliches Isopren (aus Kautschuk destilliert), während reines Isopren einen solchen von 51° 5' bei derselben Temperatur anzeigt. Nun hat sich der ganz neue technische Effekt herausgestellt, daß man aus Dihalogeniden bzw. Halogenhydrinen des Isoprentans in einer Operation unter fast vollständiger Umgehung der Bildung des Dimethylallylens zum Isopren gelangen kann, wenn man diese Körper auf 400—600° erhitzte trockene basische Oxyde oder Oxydhydrate wie z. B. Natronkalk, getrocknetes Calciumhydroxyd-Magnesia einwirken läßt. Die beste Temperatur zu dieser Reaktion liegt bei ca. 600°, indessen ist der Temperaturbereich sehr weit, man kann noch erheblich höher oder niedriger gehen. Das Merkwürdige und Neue ist nun hierbei, daß die Dihalogenide oder Halogenhydrine bei den höheren Temperaturen in anderer Weise Halogenwasserstoff bzw. das Wasser abspalten als bei niederer Temperatur, außerdem gelingt es so viel leichter, halogenfreie Endprodukte zu erzielen, welcher Effekt nach dem Ipatieffschen Verfahren sehr schwierig zu erreichen ist. Es wäre nicht unmöglich, daß die eigentümliche Wirkung auf die Anwendung von gekörnten trockenen Basen zurückzuführen ist, welche darüber geleitete Stoffe zuerst katalytisch bei den hohen Temperaturen zersetzen und dann erst die abgespaltene Halogenwasserstoffsäure binden. Das so gewonnene Isopren besitzt einen Brechungswinkel von 52° 15'—52° 50' und liefert reichlich Kautschuk. Um die Allgemeinheit der Reaktion zu zeigen, seien die Körper im einzelnen aufgeführt, die bei diesem Verfahren Isopren ergeben haben: Amylendichlorid $(CH_3)_2 CCl . CHCl . CH_3$, Amylendibromid $(CH_3)_2CBr . CHBr . CH_3$, Amylenchlorhydrin $(CH_3)_2C(OH) . CHCl . CH_3$, ebenso das entsprechende Bromhydrin, alles Substanzen

welche sich vom Amylen $(CH_3)_2C = CH.CH_3$ ableiten. Weiter die Dibromide, welche man erhält, wenn man Isoamylbromid bei Gegenwart von Eisenpulver bromiert. Das Produkt ist augenscheinlich ein Gemenge verschiedener Bromide des Isopentans, es kann aber ohne weitere Reinigung Verwendung finden. Schon bei Versuchen im kleinen Maßstabe ergeben die Bromide Ausbeuten von 50—70 Proz. der Theorie und die Chloride solche von 30—40 Proz. der Theorie.

Beispiele: I: 1 kg Amylenbromid oder Chlorid werden auf 500 bis 1000 g Natronkalk oder gebrannten Kalk, der auf ca. 600° erhitzt worden ist, tropfen gelassen. Derselbe befindet sich in einem Metallgefäß geeigneter Form, oder man breitet den basischen Zuschlag in Röhren aus und destilliert den Halogenkörper hindurch, während die Röhren gleichzeitig auf ca. 600° erhitzt werden. Das Destillat ist leicht zu rektifizieren. II: Das Gemisch von Bromiden, welche bei der Bromierung des Isoamylbromids entstehen, läßt man am besten auf den erhitzten Natronkalk tropfen.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Isopren, aus Dihalogeniden oder Halogenhydrinen des Isopentans der allgemeinen Formel $C_5H_{10}Hlg_2$ bzw. $C_5H_{10}Hlg(OH)$, mit Ausnahme des Chlordimethyläthylkarbinols, dadurch gekennzeichnet, daß diese Stoffe mit basischen Oxyden oder Hydroxyden auf Temperaturen oberhalb 200° erhitzt werden.

Verfahren zur Darstellung von Isopren. Von Dr. Carl Harries, Kiel, Bismarckallee 12. Deutsche Patent-Anmeldung H. 52550, Kl. 12o, vom 4. November 1910. In der früheren Anmeldung H. 51405, Kl. 12o, ist gezeigt worden, daß man das Verfahren von Ipatieff zur Darstellung von Isopren sehr vereinfachen kann, indem man das Dihalogenid über erhitzten Natronkalk oder ähnliche Oxyde bei Temperaturen von 500—600° leitet. Bei höherer Temperatur wird die Abspaltung des Halogenwasserstoffes mehr in dem Sinne der Bildung von Isopren wie von Dimethylallylen gelenkt. Nun hat sich aber herausgestellt, daß in einigen Fällen die Anwendung von fixen Alkalien bei der hohen Temperatur einen Reduktionsprozeß derart hervorruft, daß z. B. aus Amylendibromid Amylen zurückgebildet wird.

$$\underset{\quad\quad Br\quad\quad Br}{(CH_3)_2C - CH.CH_3}\;(CH_3)_2C = CH.CH_3$$

Hierdurch wird natürlich die Ausbeute an Isopren beeinträchtigt. Um dies zu vermeiden, können mit Erfolg an Stelle der Basen oder Metalloxyde deren Karbonate oder ihre Salze mit organischen Säuren benutzt werden, oder aber man leitet gleichzeitig mit dem Dihalogenid oder Halogenhydrin einen Strom von Kohlendioxyd hindurch, oder setzt diesen Stoffen organische Säuren wie Oxalsäure oder Essigsäure hinzu und destilliert über die Basen der Metalloxyde. Die beste Temperatur für die Reaktion ist ca. 600°, sie liegt aber in weiten Grenzen weit unter und über 600°. Bei diesen Reaktionen bilden sich zum Teil auch in erster Phase die Monohalogenide, die dann aber bei Anwendung von überschüssigen Karbonaten usw. nochmals ein Molekül Halogenwasserstoff abspalten und in Isopren übergehen. Aus dem Reaktionsprodukte kann man nach dem Abdestilieren der Isoprenfraktion solche ungesättigte Halogenisopentene darstellen, aus welchen man durch nochmaliges Ueberleiten über die erhitzten Karbonate usw. Isopren gewinnen kann. Von Halogenhydrinen und Dihalogeniden des Isopentans wurden bisher folgende Vertreter untersucht:

Isoamylenchlorid $(CH_3)_2CCl.HCCl.CH_3$.
Isoamylenbromid $(CH_3)_2CBr.CHBrCH_3$.
Isoamylenchlorhydrin $(CH_3)_2COH.CHCl.CH_3$.

Die Bromide, welche durch Bromieren von Isoanylbromid entstehen und ein Gemenge von mehreren Bromiden sind. 1.4. Dibrom.2-Methylbutan-$CH_2Br.CH.CH_2.CH_2Br$, erhalten durch Behandlung von dem Glykol

$$OH.CH_2.\underset{CH_3}{CH} - CH_2CH_2OH$$

mit Bromwasserstoffsäure.

Dichlorisopentan. $Cl.CH_2.\underset{CH_3}{CCl}.CH_2.CH_3$ aus

$$ClCH_2.\underset{CH_3}{COH}.CH_2.CH_3,$$

durch Umsetzen mit Chlorwasserstoff erhalten.

1-Chlor-2-Oxyd-2-Methylbutan-$CH_2Cl.\underset{CH_3}{COH}.CH_2.CH_3$

von Tiffenau früher dargestellt. Es ist damit gezeigt worden, daß es ganz gleichgültig ist, in welcher Stellung sich die Halogenatome im Isopentan befinden. Beispiele: 1. Als einfachstes Mittel zur Abspaltung hat sich der Natronkalk erwiesen, der in folgender Weise vorbereitet wird. Er wird zunächst in Metallgefäßen durch Erhitzen möglichst stark getrocknet, sodann wird Kohlendioxyd solange eingeleitet, bis die Sättigung möglichst erfolgt ist. Zur Ausführung der Reaktion schließt man den Deckel, erhitzt auf ca. 600° und läßt das Amylenbromid auf den Boden des Gefässes dergestalt eintropfen, daß die Dämpfe durch die darüberliegenden Schichten steigen müssen. Damit keine Verstopfung bei der Operation durch Zusammenbacken des Calciumbromids eintritt, kann man durch Drahtnetze, auf denen der Natronkalk ausgebreitet liegt, ständig Gassen halten. Diese Drahtnetze dürfen natürlich nicht aus oxydierbarem Metall bestehen; sie scheinen außerdem die Reaktion katalytisch zu befördern. Auf ein Kilogramm Amylenbromid verbraucht man ca. 500—1000 g Natronkalk oder gebrannten Kalk und man erhält etwa 60—75% der Theorie an rektifiziertem Isopren. 2. Zur Abspaltung mit Salzen organischer Säuren trocknet man Calciumoxalat oder Calciumazetat oder die entsprechenden Natriumsalze oder deren Gemenge ebenfalls stark und führt die Operation im übrigen in der gleichen Weise aus. Bei Anwendung von Azetaten ist das erhaltene Isopren durch Essigsäure und etwas Azeton verunreinigt, welches man aber leicht durch Schütteln mit Wasser davon abtrennen kann. Auf 1 kg Amylenbromid sind 800—1200 g Calciumoxalat oder 600—1000 g Natriumazetat erforderlich. 3. 500 g Amylenbromid werden mit ca. 50—60 g wasserfreier Oelsäure vermischt und aus einem Destillationskolben in den mit gebranntem Kalk — Natronkalk oder einem anderen basischen Mittel — beschickten, auf ca. 600° erhitzten Gefäß hineindestiliert. Hierbei zerfällt wahrscheinlich ein Teil der Oxalsäure zu Kohlendioxyd, wodurch die reduzierende Wirkung der basischen Oxyde herabgesetzt wird; denn die Ausbeute an Isopren ist erheblich besser als nach dem älteren Verfahren, auch besitzt es einen besseren Brechungsindex. 4. 500 g 1-Chlor-2-oxy-2-methylbutan werden mit ca. 50—60 g wasserfreier Oxalsäure in einem Destillationskolben erhitzt und die Dämpfe direkt über das auf ca. 600° erhitzte basische Oxyd, Natronkalk oder gebrannter Kalk, geleitet. In diesem Falle geht ein Teil 1-Chlor-2-oxy-2-methylbutan unverändert hindurch und kann nach dem Abdestillieren des Isoprens zurückgewonnen und abermals durch den Apparat hindurchgeschickt werden.

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Isopren, darin bestehend, daß vom Isopentan abgeleitete Halogenhydrine oder Dihalogenide dampfförmig über Karbonate oder Salze organischer Säuren bei höheren Temperaturen geleitet werden, oder indem man gleichzeitig mit den Halogenhydrinen oder Dihalogeniden Kohlenoxyd oder organische Säuren über basische Oxyde oder Hydroxyde leitet.

Ueber **künstlichen Kautschuk** hat der Generaldirektor der Elberfelder Farbenfabriken, Dr. C. **Duisberg** in der Hauptversammlung des Deutschen Museums zu München am 5. Oktober 1911 sich wie folgt geäußert:

Die chemische Industrie hat sich neuerdings auch auf ein Gebiet gewagt, um das die Chemie noch vor kurzem einen großen Bogen schlug, wo die Herrschaft des Krystalls und der Flüssigkeit aufhört und das zähe und undefinierbare Kolloid dominiert. Nachdem C. Harries seit vielen Jahren das Gebiet des natürlichen Kautschuks bearbeitet und den Boden für die Synthese vorbereitet hatte, ist es im August 1909 Fritz Hofmann im Verein mit C. Coutelle von den Elberfelder Farbenfabriken gelungen, den Kautschuk künstlich darzustellen; ein andres Verfahren für diese Zwecke wurde etwas später von Harries selbständig gefunden. Wir haben noch mehr getan und auch hier die Natur übertrumpft, indem wir neben dem einen Pflanzenkautschuk noch mehrere andre neue Kautschuke darstellten. — Bei Lösung dieser Aufgabe handelt es sich besonders um eine kunstgerechte, mit großer Ausdauer, viele Jahre lang, auf rein wissenschaftlichem Wege und unter Verwendung reinster Materialien durchgeführte Untersuchung. Es mußte eine starke Burg genommen werden; endlich, nach langer Belagerung, ist die Bezwingung gelungen. Noch trotzen einige Außenwerke, noch will es nicht gelingen, im Kunstprodukt die größte Elastizität mit der größten Festigkeit zu vereinigen. Aber auch diese Vorwerke sind unterminiert und müssen zur rechten Zeit auffliegen; dessen sind wir sicher.

Um welche gewaltigen Werte es sich hier handelt, geht daraus hervor, daß der jährliche Weltkonsum in Kautschuk, der im letzten Jahre 7[illegible]000 t groß war, bei dem z. Zt. geltenden Marktpreis von Mk. 12 bis 14 per Kilo eine Milliarde Mark beträgt; vor einem Jahre betrug der Kilopreis sogar Mk. 24.—; dabei ist zu bemerken, daß das Produkt einer noch viel größeren Anwendung fähig ist. — Im Vergleich dazu ist der Umsatz der Teerfarben-Industrie Deutschlands, mit etwa 500 Millionen Mark, klein. In Zahlen ausgedrückt, kennt also die chemische Industrie kein größeres Problem. Aber das Wagnis ist hier außerordentlich groß, soll die Fabrikation in Konkurrenz mit der Natur aufgenommen werden; wissen wir doch, daß der Herstellungspreis des wilden Kautschuks zwar um Mk. 5.— herum, derjenige des Plantagen-Kautschuks aber, wie er in Java, Sumatra und Ceylon gewonnen wird, zwischen Mk. 2.— und 3.— beträgt. Die Muttersubstanzen der neuen Kautschuke sind das bei 33° siedende, chemisch reine Isopren, das auf synthetischem Wege gewonnen werden kann und mit dem aus natürlichem Kautschuk durch Trockendestillation darstellbaren Körper identisch ist, das bei 69° siedende höhere Homologe des Isoprens, das β-γ-Dimethylbutadiën und das bei —4° siedende, niedrigere Homologe, das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Butadiën oder Erythrin. Wie wird nun aus diesen leicht beweglichen und niedrig siedenden Flüssigkeiten der zähe, feste, nicht mehr unzersetzt destillierende Kautschuk? Es ist das Ei des Kolumbus. Einfaches langdauerndes Erhitzen dieser Flüssigkeiten — das ist das Wesen der Erfindung — schließt die relativ kleinen Moleküle zu den großen Verbänden des Kolloids zusammen. Daß die Gummi-Industrie mit dem neuen Material etwas anzufangen vermag, zeigen von der Kontinental-Caoutchouc- und Gutta-Percha-Co. zu Hannover hergestellte Gebrauchsgegenstände, Automobil- und Fahrradreifen, sowie Kabel und Schnüre. — Die Frage, bis wann es der Technik gelungen sein wird, den künstlichen Kautschuk so herzustellen, daß er den Kampf mit dem natürlichen aufzunehmen vermag, kann heute noch nicht beantwortet werden; daß es aber gelingen wird, ist zweifellos.

Patentlisten.

Anmeldungen: **Deutschland.**

12d. D. 23746. Vorrichtung zum ununterbrochenen Filtrieren, insbesondere von Kollodium und eingedeckten Zelluloselösungen. — Maurice Denis in Mons. — 5. VIII. 10.

12i. P. 26009. Verfahren zur quantitativen Absorption nitroser Gase. — Salpetersäure-Industrie-Ges. m. b. H. in Gelsenkirchen. — 17. XI. 10.

12o. K. 42962. Verfahren zur Darstellung von Acidylzellulosen. — Knoll & Cie. in Ludwigshafen a. Rh. — 4. XII. 09.

15b. M. 42509. Verfahren zum Einschmelzen des aus Harz, Fett o. dgl. bestehenden Deckmittels von Druckformen für Tiefätzung. — Dr. Eduard Martens in Freiburg i. Br. — 3. X. 10.

32a. V. 9858. Verfahren zur Herstellung von Quarzgespinstfäden. — Dr. Voelker & Co., G. m. b. H. in Beuel bei Bonn. — 2. II. 11.

39a. D. 24774. Verfahren zur Herstellung von Spangen mit Befestigungszunge aus einem einzigen Stück aus Zelluloid oder ähnlichem Material. — Ernst Dobler u. Gebr. in Berlin. — 28. II. 11.

39b. F. 31438. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Analogen und Homologen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 12. XII. 10.

Erteilungen.

8k. 242786. Verfahren zur Herstellung von Dauerwäsche u. dgl. unter Verwendung von Nitrocellulose-Ueberzügen. — A. Zimmer in Holloway (England). — 11. XI. 10.

12o. 242612. Verfahren zur Darstellung von Methylenazeton und seinen Homologen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 3. VI. 10.

28b. 242699. Maschine zum Pressen von Leder und ähnlichen weichen Stoffen mit mechanisch angetriebenem unteren Druckteil. — Franklin Jay Perkins in Woburn, Mass., V. St. — 28. IX. 10.

28b. 242836. Maschine zum Schärfen oder Spalten von Leder und ähnlichen weichen Stoffen mit Ringmesser, Vorschubwalze und einem in senkrecht zur Vorschubrichtung liegender Ebene schwing- und feststellbarem Druckstück. — Fortuna-Werke Albert Hirth in Cannstatt-Stuttgart. — 3. XII. 10.

42k. 242629. Einrichtung zur Bestimmung des Elastizitätsgrades von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. — Louis Schopper in Leipzig. — 25. X. 10.

Gebrauchsmuster:

80a. 488607. Vorrichtung zum Füllen von Preßformen für plastische Massen. — Paul Wernicke in Eilenburg. — 28. X. 11.

81b. 489371. Leimauftragungsmaschine mit durch Exzenterbetätigung einstellbarem Leimbehälter. — Ed. Felix Müller in Leipzig—Lindenau. — 21. XI. 11.

Aufgebote. **Oesterreich.**

22d. A. 1695/10. Midas Ltd. in London. — Verfahren zur Herstellung eines Glanzmittels für Gegenstände aller Art, dadurch gekennzeichnet, daß Wachs von hohem Schmelzpunkt (wie Bienenwachs) und Zeresin mit einem Lösungsmittel (wie Terpentinöl) und einem Klebstoff (wie Leinöl oder Harz) vermischt werden, worauf Metallpulver (wie Bronzepulver) mit dieser Paste entweder vor oder nach dem Auftragen auf die zu behandelnde Oberfläche vermischt wird. — 28. II. 10.

29b. A. 9809/10. Ernst Beck in Schaffhausen. — Verfahren zur Erzeugung spinnbarer, für die Herstellung von Kleiderstoffen geeigneter Fasern aus frischen Flachsfasern oder Abfall-Spinnfaden von Flachs, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohmaterial nach Auflockerung und Reinigung in einer Schwefelnatrium und das dem Türkischrotöl ähnliche Rohsulfon enthaltenden Flotte verhältnismäßig kurze Zeit (etwa 1½ Stunden) gebrüht, dann ausgeworfen und verhältnismäßig lange Zeit (etwa 24 Stunden) zugedeckt abgelagert wird. — 17. XII. 10 (31. VIII. 10).

29b. A. 9230/10. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. — Verfahren zur Verwertung der Waschflüssigkeiten von der Fabrikation von Zellulosegebilden nach dem Kupferammoniakverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man die kupferhaltigen Waschflüssigkeiten mit der beim Fällen der Kupferammoniakzellulose-Lösungen entweichenden ammoniakhaltigen Luft behandelt. — 26. XI. 10 (18. VI. 10).

29b. A. 403/11. Dr. Alfred Wohl in Danzig. — Verfahren zur Darstellung viskoser Lösungen von Azetylzellulose, gekennzeichnet durch die Verwendung von Ameisensäureäthylester oder Ameisensäuremethylester als alleiniges Lösungsmittel oder gemeinsam mit anderen bekannten Lösungsmitteln. — 14. I. 11 (12. III. 10).

39a. A. 535/11. Hans Günthner in Augsburg. — Verfahren zur Herstellung von Hüllen aus Zelluloid und dgl., bei welchen die Einlagen mit Zwischenräumen zwischen zwei Platten oder Streifen des Umhüllungsmateriales gelegt und sodann die Platten unter Erwärmung zusammengepreßt werden, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Zusammenpressen die Zwischenräume zwischen den Einlagen mit Streifen aus dem Umhüllungsmaterial oder einem anderen geeigneten Stoffe ausgefüllt werden. — 19. I. 11.

39b. A. 7404/10. Dr. Amandus Bartels in Harburg a. E. — Verfahren zur Herstellung elastischer hornartiger Massen aus Kasein, dadurch gekennzeichnet, daß auf das pulverförmige Kasein, welches einen Gesamtfeuchtigkeitsgehalt von etwa 20 bis 42% besitzt, in einer geschlossenen Knetmaschine ein hoher Druck ausgeübt und dasselbe in der Wärme verarbeitet wird, bis infolge des hohen Druckes eine zusammenhängende, plastische, bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur harte, blasenfreie Masse entsteht, welche — gegebenenfalls unter Zusatz von Füllmitteln zu der Kaseinmasse — zu Platten, Stäben und Formstücken gepreßt wird. — 19. IX. 10.

65b. A. 2581/09. Dr. Heinrich Traun & Söhne, vorm. Harburger Gummi-Kamm Cie. in Hamburg. — Verfahren zur Bekleidung von Schiffswellen, dadurch gekennzeichnet, daß vulkanisiertes Hartgummi in Form von Tafeln, Bahnen oder dgl., die auf der Innenseite mit einer Schicht aus einem erst in der Wärme klebrig werdenden kalten Stoffe, wie Guttapercha, Balata, versehen sind, der Welle angelegt und dann die Innenschicht durch Wärmezufuhr durch die Gummibekleidung hindurch mittels Plättkörper, mit Dampf gefüllter Schläuche oder dgl. in klebrigen Zustand übergeführt wird. — 29. III. 09 (20. II. 09).

Belgien.

237894. Verbesserte Herstellung von Nitrozellulose. — A. M. Hart in London. 5. VIII. 11.

238304. Chemisch indifferente Stoffe zum Ueberstreichen und Imprägnieren von Metall, Holz, Leder, Gewebe etc. — C. F. Böhringer & Söhne in Mannheim. — 21. VIII. 11.

238761. Herstellung plastischer Massen mittels Schiffsteers. — Chem. Fabrik Lindenhof C. Weyll & Co., A.-G. in Mannheim. — 9. IX. 11.

238869. Verbesserte Herstellung von Fäden und Films aus Zellulose. — S. Courtauld & Co. in London und S. S. Napper in Coventry (Engl.) — 16. IX. 11.

England.

1910.

18375. Vorrichtung zum Ausbringen von Kautschuk und anderen Gummiarten aus Pflanzen, Rinden u. dgl. sowie zur Reinigung von rohem Kautschuk. — Guiguet.

18606. Darstellung von nitrierter Zellulose. — Hart.

27283. Herstellung von Kollodium oder einer Zelluloidmasse. — de Medveczky.

1911.

20. Behandlung von Latex aus Kautschuk- und ähnlichen Bäumen. — Clarkson.

6241. Darstellung von Formylzellulose. — Ver. Glanzstoff-Fabriken, A.-G.

11728. Darstellung von Lösungen von Zellulose-Estern. — Dörflinger.

12477. Entschwefeln und Entvulkanisieren von Kautschuk. — Wildman & Christi.

15945. Darstellung von Guttapercha und ähnlichen Massen. — Düsseldorfer Zelluloid-Fabrik.

17124. Ausbringen von Kautschuk. — W. Hiestrich Nachf.

19032. Darstellung von Salpetersäure. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning.

22237. Darstellung von Zellulosederivaten. — Akt.-Ges. für Anilinfabrikation.

23995. Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel für Zellulose-Ester. — Wohl.

25246. Darstellung von Schwefelderivaten des Glycerins. — Lilienfeld.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Februar 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 3

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Francis J. G. Beltzer (Paris),[1]
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie.

In nachfolgender Abhandlung soll besonders die Herstellung von Kunstfasern (künstlichen Fäden), sowie von kinematographischen Films berücksichtigt werden, denn die aus Viskose hergestellten plastischen Stoffe („Viscolith", „Viscoid") haben bis jetzt nur vorübergehende Bedeutung und finden sich sehr wenig im Handel. Hauptsächlich haben die sogen. künstlichen Seiden aus Viskose sich ein großes Absatzgebiet erobert, da dieselben billiger herzustellen sind als die nach dem Nitrocelluse- sowie nach dem Kupferoxydammoniakverfahren fabrizierten Kunstseiden; für die letzteren benutzt man Baumwolle, also einen relativ kostspieligen Faserstoff, als Ausgangsmaterial, während man bei der Herstellung der Viskose allgemein von Zellstoff ausgeht, den man nach dem Sulfitreinigungsverfahren aus zerkleinertem Holz der Nadelbäume (dem Holzschliff oder Holzstoff) gewinnt. Indem man dieses Ausgangsmaterial in Lösung bringt und zu Fäden verspinnt, arbeitet man besonders wirtschaftlich.

Auf die Herstellung der Kunstseiden nach anderen Verfahren soll hier nicht näher eingegangen werden, allgemein sei nur folgendes bemerkt: Lösungen von Zellulose, Eiweißstoffen, Caseïn etc. können zur Herstellung von Kuntfäden für Textilzwecke dienen, wenn diese Lösungen beim Austritt aus Spinndüsen, durch welche man sie preßt, zum Koagulieren gebracht werden können; ein Ausfällbad, bestehend aus Säure, Alkali, Formaldehyd oder einer andern Lösung, welche den Faden beim Austritt aus dem mit einer kapillarförmigen Oeffnung versehenen Mundstück zum Erstarren bringt, ist ein wesentlicher Bestandteil aller Verfahren. Die Kunsfäden finden sowohl für sich allein, als auch zusammen mit gewöhnlicher oder merzerisierter Baumwolle, Leinen, Ramiefaser, Wolle, natürlicher Seide etc. weitgehende Verwendung in der Textilindustrie, besonders in der Posamenten- und Besatzartikelbranche, zur Herstellung von Litzen, Spitzen und Borten für Damenkonfektion, in der mechanischen Weberei etc.; diese Anwendung von künstlichen Zullulosefäden wird sicher noch zunehmen, wenn die Methoden der industriellen Herstellung ein billigeres Arbeiten ermöglichen und dürfte das Verfahren, die aus Viskose regenerierte Zellulose zu Kunstfaden zu verwenden, einen wesentlichen Fortschritt bedeuten.

Wir wollen die Industrie der Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren in folgender Reihenfolge betrachten:

1. Reinigung des Ausgangsmaterials Zellstoff zur Erzielung guter Lösungen von Zellulosexanthogenat;
2. Herstellung der Alkalizellulose;
3. Herstellung von Zellulosexanthogenatlösungen in der Weise, daß haltbare Fäden daraus gesponnen werden können;
4. Verspinnen und Koagulieren der Fäden;
5. Nachbehandlung.

Am Schlusse jedes Abschnittes soll die voraussichtliche Weiterentwicktung dieser Industrie berücksichtigt werden, die in ihrem Endprodukt in das Textilfach gehört, aber doch mit der chemischen Industrie eng verknüpft ist.

1. Reinigung des Ausgangsmaterials Zellstoff.

Man verwendet gewöhnlich Holzzellstoff, wie derselbe auch in der Papierfabrikation angewandt wird; dieses Material kommt in feuchtem Zustand (mit 10 bis 12 % hygroskopischem Wasser) in die Fabrik, beim Ankauf ist dieser Wassergehalt durch Konditionieren zu bestimmen;[1]) dann folgt im Laboratorium die Bestimmung des Aschengehaltes, der gummi- und harzartigen Beimengungen, sowie die Ermittlung des Gehaltes an reiner Zellulose und die nähere Charakterisierung der letzteren durch die Kupferzahl. Ueber die chemische Analyse sei folgendes bemerkt:

a) Feuchtigkeit, Man trocknet ein Muster des zu analysierenden Lots bei 100—105° im Toluol-Xylol-

[1]) Deutsch von R. Escales.

[1]) Vergl. Beltzer und J. Perzoz, „Les matières cellulosiques". pag. 330—341.

Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht. Die Differenz der Wägungen vor und nach dem Trocknen ergibt den Prozentgehalt an Wasser bezw. hygroskopischer Feuchtigkeit; im Mittel findet man 10%.

b) Aschengehalt, durch Veraschen einer gewogenen Menge trockenen Zellstoffs in einem Platintiegel bestimmt; gewöhnlich 0,1 bis 0,05%.

c) Holzgummi und Harze. Man behandelt 15 g trockenen Zellstoff mit einer 5—6%igen Lösung von Kali- oder Natronlauge, läßt 24 Stunden absitzen und filtriert durch eine Filterplatte. Das Filtrat wird mit einer 20%igen Salzsäurelösung bei Gegenwart von Phenolphtaleïn genau neutralisiert, worauf man 200 ccm 96%igen Alkohol hinzufügt und weitere 24 Stunden stehen läßt. Die ausgeschiedenen gummiartigen Stoffe werden dann durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, gewaschen, bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Man findet gewöhnlich 5—6% Gummistoffe.

d) Zellulose. Der bei der vorigen Bestimmung beim Filtrieren der alkalischen Lösung auf der Filterplatte verbleibende Rückstand wird sorgfältig gesammelt, gewaschen und mit einer Lösung von Kalilauge aufs neue zum Kochen erhitzt; dann wird filtriert, ausgewaschen und zur Bleichung bei 30° mit unterchlorigsaurem Natron behandelt; hierauf wird gewaschen, mit verdünnter Säure behandelt, gründlich ausgewaschen und zentrifugiert, dann bei 100—105° C. getrocknet und gewogen.

e) Kupferzahl. Um die Natur der Zellulose zu ermitteln, bestimmt man ihre reduzierende Wirkung, die auf etwa vorhandener Hydro- oder Oxyzellulose beruht. Zu diesem Zwecke behandelt man 5 g Zellstoff mit 100 ccm Fehlingscher Lösung unter Zusatz von 200 ccm Wasser; das Ganze bringt man in einem Soxhlet-Apparat unter Umschütteln zum Kochen. Es bildet sich Kupferoxydul, das sich auf der Zellulose niederschlägt; man filtriert, wäscht gründlich aus und löst dann das Kupferoxydul in einer Salpeter-Schwefelsäure-Lösung (20 ccm NO_3H, 100 ccm H_2SO_4 (10%ig) und 380 ccm H_2O); aus dieser Lösung fällt man das Kupfer metallisch aus durch Elektrolyse im Platintiegel mit Hilfe einer schnell rotierenden Rühranode. Guter Zellstoff soll nicht mehr als 2—2,5 g Kupfer auf 100 g Zellulose ergeben; ist die Kupferzahl größer als 4, so kann der Zellstoff nicht zur Herstellung von Viskose verwandt werden, denn die darin enthaltene Hydrozellulose würde die Bildung von wenig widerstandsfähigen Fäden veranlassen.

Mikroskopische Untersuchung. Außer der chemischen Analyse ist eine weitere Untersuchung des anzuwendenden Zellstoffs angezeigt, da die gute Beschaffenheit des Rohstoffs eine große Rolle spielt für Herstellung einer gut verspinnbaren Viskose. In dem Buche „Les matières cellulosiques" haben wir den Normaltyp Zellulose beschrieben, wie derselbe in den geeigneten Fasern reifer Louisiana-Baumwolle gegeben ist; damit wollen wir chemisch gereinigten Holzstoff vergleichen und zwar mit Hilfe der verschiedenen Färbungen, welche bei Anwendung nachstehend genannter Reagentien entstehen.

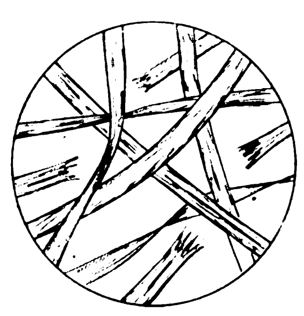


Fig. 1. Mikroskopische Ansicht von Holzstoff, nach dem Bisulfitverfahren hergestellt, gebleicht und zerkleinert. Einige Fäden sind verdreht wie bei Baumwolle, haben aber größeren Durchmesser, eine Rinne in der Mitte und zahlreiche und deutliche Aufschürfungen.

a) Jod gelöst in Jodkalium. Gereinigte und gebleichte Louisiana-Baumwolle gibt eine helle Beigefärbung; dieselbe Farbe soll bei einem zur Herstellung einer guten Viskose geeigneten Zellstoff entstehen.

b) Methylenblau BB in essigsaurer Lösung soll in beiden Fällen eine möglichst regelmäßige blaßblaue Färbung erzeugen.

c) Lösung von Rutheniumrot erzeugt auf reiner weißer Baumwolle nur eine ganz schwache, kaum wahrnehmbare Färbung, was für eine reine Normalzellulose charakteristisch ist. Guter Zellstoff soll ebenfalls eine möglichst gleichmäßige Färbung geben, die im ganzen blaß-rosa ist; nicht gefärbte Fasern bestehen aus reiner Normal-Zellulose.[1])

Da der im Handel vorkommende Zellstoff hauptsächlich für die Papierfabrikation bestimmt ist, so enthält derselbe sehr häufig Pektinstoffe und Lignozellulosen, die durch Rutheniumrot dunkelrot gefärbt werden. In der Industrie der Viskose-Kunstseide müssen diese Beimengungen entfernt werden, wenn man gut spinnbare Lösungen und brauchbare Kunstfäden erhalten will.

Reinigung des Zellstoffs. Sowohl in der Baumwolle, wie im Zellstoff und den anderen natürlichen bzw. im Handel vorkommenden Zellulosearten sind außer der Normalzellulose noch enthalten: Hemizellulosen, Hydrozellulosen, Oxyzellulosen (entweder von Natur aus oder infolge unrichtiger Chlorbehandlung); ferner findet man darin, wie oben bei der Analyse angegeben, Fette, Holzgummi, Harze, holzartige und Pektinstoffe etc. — Nach den Erfahrungen des Autors gibt der nicht weiter gereinigte Handelszellstoff keine verspinnbaren Zellulosexanthogenatlösungen oder die resultierenden Fäden sind wenig elastisch und widerstandsfähig, undurchsichtig und brüchig. Um einen möglichst festen und elastischen Faden zu erhalten, ist es unbedingt nötig, obige Beimengungen zu entfernen und Lösungen herzustellen, die reine Normalzellulose enthalten. Uns interessiert hier besonders die Reinigung des im Handel vorkommenden Holzzellstoffs.

Nachdem man durch die Analyse die Verunreinigungen festgestellt hat, bringt man den zerkleinerten Zellstoff in einer Holzkufe (gewöhnlich aus pitch-pine-Holz) mit doppeltem Boden, worin sich eine bleierne Dampfschlange befindet, zusammen mit einer schwach sauren Lösung von Fluorwasserstoffsäure ($^1/_2$ bis 1° Bé), die mit weichem Kondenswasser hergestellt ist; auf 1000 Liter Wasser verwendet man 20 Liter Flußsäure bzw. 60 Liter Handelsflußsäure. Nach Benetzen des Zellstoffs mit der Säure erhitzt man mit der Dampfschlange auf etwa 80° oder mehr; mittels einer Zentrifugalpumpe aus Bleiantimon läßt man die Flüssigkeit, die sich unterhalb des durchlochten doppelten Bodens ansammelt, wieder auf die Oberfläche des zu behandelnden Zellstoffs heben.[2]) Durch die Säurereinigung werden die anorganischen Beimengungen (wie Kieselsäure, Kalk, Tonerde, Spuren von Eisen etc.) teilweise gelöst und können dann in den folgenden Waschungen entfernt werden; ebenso werden die organischen Beimengungen (Hydrozellulosen, Hemizellulosen, Oxyzellulosen, Gummi, Harze, Fette, Pektinstoffe, Pflanzenschleime, Lignozellulosen) so verändert, daß sie bei der darauf folgenden Behandlung mit Alkali leicht in Lösung gehen. Nachdem man zwei bis drei Stunden mit der verdünnten Flußsäure behandelt hat, läßt man die Flüssigkeit durch den Boden ablaufen; der Zellstoff bleibt auf dem oberen,

[1]) Vgl. Moniteur Scientifique, Octobre 1911, referiert in „Kunststoffe", 1911, pag. 433.

[2]) Vgl. La Grande Industrie Tinctoriale, Bleichen der Baumwolle. S. 47, Fig. 5.

durchlochten Boden und wird mit viel Wasser gründlich ausgewaschen, bis die Waschwässer keine saure Reaktion mehr zeigen. Nach dem Auswaschen und Abtropfenlassen behandelt man mit Alkali und zwar verwendet man eine kochende Lösung von Natronlauge von 1 bis 2° Bé; auch für die Lauge nimmt man weiches Wasser (Kondenswasser), möglichst klar und frei von Kalk. Die kochende Lauge läßt man mittels der Zentrifugalpumpe 3—4 Stunden zirkulieren; dann entleert man die Kufe, spült mit weichem, lauwarmen Wasser tüchtig aus und läßt abtropfen. Zum Schluß schleudert man den gereinigten Zellstoff in der Zentrifuge aus. — Je nach dem zu behandelnden Material kann man das Reinigungsverfahren etwas ändern und dasselbe entweder vereinfachen oder mehr ausdehnen; das resultierende Material kontrolliert man durch Analyse.

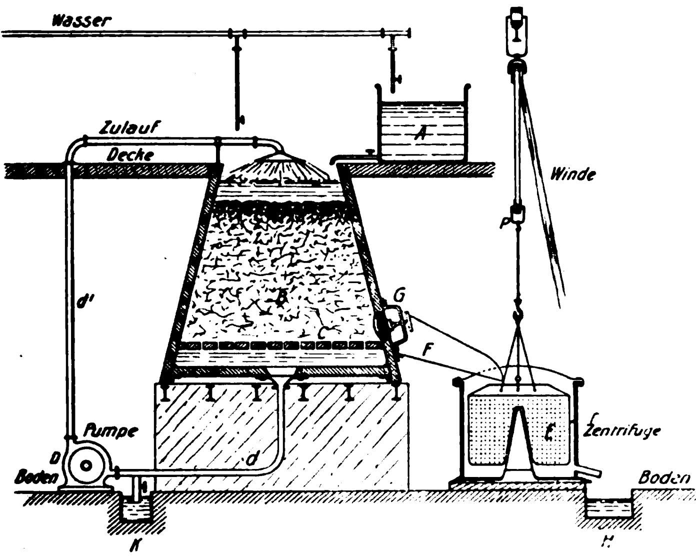


Fig. 2. Einrichtung für Reinigung des Holz-Zellstoffs.

A. Behälter für die Natronlauge; rückwärts davon befindet sich der Säurebehälter. Die Kufen sind aus Pitch-Pineholz gefertigt.
B. Behälter aus Pitch-Pine-Holz für die Behandlung des Zellstoffs; C ist der durchlochte doppelte Boden, der mit einem breitmaschigen Baumwollgewebe bedeckt werden kann, damit kein Zellstoff durchfällt.
D. Zentrifugalpumpe zur Zirkulation der Waschwässer (d = Ansaugrohr, d' = Ablaufrohr).
E. Zentrifuge mit entfernbarem Einsatz, der direkt den behandelten Zellstoff durch Ablaufrinnen F erhält, die an der Kufe nahe der Abschlußrüre G angebracht ist.
H und K. Rinnsteine zum Abfluß der Wässer.
P. Winde und Transporteur zur Ueberführung des ausgeschleuderten Zellstoffs zu den Apparaten zwecks Herstellung von Alkalizellulose.

Es sei noch bemerkt, daß der zur Verwendung gelangende Zellstoff bereits durch Bisulfit gebleicht ist; es ist daher unnötig nach der oben beschriebenen Reinigung noch mit Chlor oder Bisulfit zu behandeln. Letzteres wäre notwendig, wenn man von rohem Zellstoff ausginge; in letzterem Falle hätte man im Holländer mit Natriumhypochlorit leicht zu chloren.

2. Herstellung der Alkali-Zellulose.

Der gereinigte und gründlich ausgeschleuderte Zellstoff enthält ungefähr eine seinem Gewicht entsprechende Menge Wasser, doch ist eine genauere Bestimmung des letzteren nötig, ehe man zur Herstellung der Alkali-Zellulose schreitet. Würden bei einer analytischen Bestimmung in 100 g feuchtem Zellstoff 50 g Wasser gefunden werden, so betrüge der Gehalt an trockenem Zellstoff also noch 50 g. Zur Herstellung von Alkalizellulose — bei Benützung trockener Zellulose als Rohmaterial — benötigt man auf 100 g Zellulose 200 g Natronlauge von 26° Bé (wobei 300 g Alkali-Zellulose erhalten werden); für 200 g nassen, zur Hälfte aus Wasser bestehenden Zellstoffs gebraucht man — bei Anwendung einer Natronlauge von 40° Bé — 100 cbm. Im Fabrikbetrieb zerkleinert man unter Kollergängen mit Sandsteinläufern, die mit Abstreichmessern versehen sind, 100 kg gereinigten, 50 % Wasser enthaltenden Zellstoff, wobei man allmählich in dünnem Strahl ungefähr 50 Liter Natronlauge von 40° Bé hinzufügt, bis die zermahlene Masse vollkommen gleichmäßig imprägniert ist. Man entnimmt von Zeit zu Zeit Proben und untersucht, ob eine gleichmäßige Alkalizellulose vorliegt; unter dem Mikroskop findet man dabei — bei Anwendung einer Lösung von Jod in Jodkalium — die charakteristische Reaktion der Zellulosehydrate.[1])

Dieser Merzerisierungsprozeß des Zellstoffs ist von der allergrößten Bedeutung, wenn man später eine gleichmäßige und gut verspinnbare Viskose erhalten will; man darf keinen zu großen Ueberschuß von Natronlauge anwenden, andrerseits ist es notwendig, daß die Merzerisierung sich auf die innersten Teile der Zellstoffteilchen erstreckt. Es ist ein gründliches und längere Zeit fortgesetztes Vermahlen nötig, wobei die sich etwa bildenden Klumpen durch Abstreichmesser entfernt werden müssen. — Sollte man einen Ueberschuß von Natronlauge anwenden müssen, um eine gleichmäßige Imprägnierung zu erzielen, so müßte man nachher der Alkalizellulose im Pressen den Ueberschuß wieder entziehen, um das richtige, oben angegebene Verhältnis zwischen Zellulose und Natronlauge zu erhalten. Statt dieses Auspressens ist es wirtschaftlicher, energisch zu vermahlen und zerstückeln, wobei man mit dem richtigen Quantum Natronlage auskommt. Die so gleichmäßig vermahlene Alkalizellulose ist ein teigiges, ziemlich trockenes, weißes Magma. — Bei diesen Operationen muß man besonders die Gegenwart von Eisen vermeiden, da hiedurch Rostflecken und sonstige Nachteile für Herstellung einer guten Viskose entstehen können. Die zur Anwendung ge-

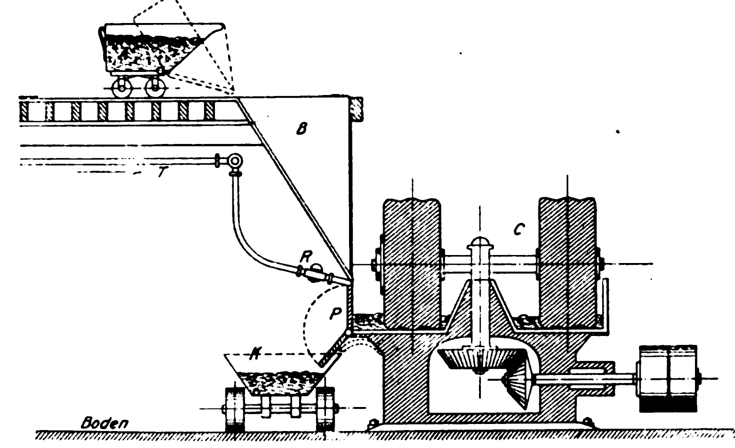


Fig. 3. Kollergang mit Steinläufern zur Herstellung der Alkalizellulose.

A. Waggon mit Abwägevorrichtung, worin die gereinigte und ausgeschleuderte Zellulose hergefahren wird; der Einsatz der Zentrifuge (Fig. 2) wird durch die damit verbundene Winde gehoben und in den Waggon entleert; auf einer Brückenwage (am Fußboden) wägt man nun 50 kg Zellstoff (mit 50 % Feuchtigkeit) ab.
B. Abladetrichter, um den Wageninhalt in die Kollergänge zu befördern.
C. Kollergang mit Steinläufern und Reibplatte aus Nickel; man kann in denselben zwei Ladungen zu je 50 kg feuchten Zellstoffs, also 100 kg Zellstoff mit 50 % Feuchtigkeit = 50 kg trocknen Zellstoff bringen.
T. Zuleitungsrohr für die Natronlauge; man läßt in dünnem Strahl unter die Läufer und auf den Zellstoff 50 kg oder 50 Liter Natronlauge von 40° Bè zutreten.
R. Verteilungsbrause für die Natronlauge. Nachdem der feuchte Zellstoff eingebracht ist, bringt man die Läufer in Gang, dann läßt man die Lauge allmählich zufließen unter steter Bearbeitung des Zellstoffs; letztere dauert ½ bis 1 Stunde, bis die Alkalizellulose gleichmäßig ist.
P. Entladungsöffnung des Läufers; zum Schluß der Operation wird die mit Scharnieren befestigte Türe aufgemacht und die Alkalizellulose fällt in die Transportwagen K, welche sie in den Arbeitsraum zur Herstellung der Viskose bringen.

[1]) cf. F. F. Beltzer, Moniteur scientifique, 1911, pag. 635.

langenden Kollergänge mit Steinläufern sind denen in der Schokoladefabrikation verwendeten ähnlich; sie können so eingestellt werden, daß man einen bestimmten, mehr oder weniger starken, Druck erzielt, wie solcher für eine gute Imprägnierung gewünscht wird. Man kann auch Knetmaschinen anwenden, die innen mit Nickel ausgestattet sind, um das Eisen zu vermeiden; dabei muß man aber mit einem Ueberschuß von Natronlauge arbeiten und dann hydraulische Pressen anwenden, um den Ueberschuß zu entfernen. Nach Ansicht des Autors sind die Kollergänge bequemer in der Anwendung und geben auch eine gleichmäßigere Alkalizellulose.

3. Herstellung der eigentlichen Zellulosexanthogenat-Lösungen, welche später zu Kunstfäden versponnen werden.

Ehe wir auf den praktischen Teil der Fabrikation eingehen, soll zunächst ein kurzer Ueberblick über die Gruppe der Xanthogensäure-Verbindungen und ihre Reaktionen gegeben werden. Als Xanthogensäure bezeichnet man die sauren Aether der Sulfthiokohlensäure $CS<^{SH}_{OH}$, mit an Sauerstoff gebundenem Alkylrest, z. B. die Verbindung

$CS<^{SH}_{OC_2H_5}$ Aethyl-Sulfthiokohlensäure, Aethylxanthogensäure;

von dieser Säure kann man Salze und Aether herstellen, z. B.

$CS<^{SNa}_{OC_2H_5}$ aethylxanthogensaures Natron

$CS<^{SCH_3}_{OC_2H_5}$ aethylxanthogensaures Methyl

$CS<^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$ aethylxanthogensaures Aethyl.

$CS<^{S\,CO\,CH_3}_{OC_2H_5}$ aethylxanthogensaures Acetyl.

In die Gruppe der Xanthogensäuren gehören auch saure Aether der Sulfthiokohlensäure mit anderen Alkylresten, so mit Methyl, Propyl-, Glyzeryl- etc. etc., z. B.

$CS<^{SK}_{OCH_3}$ methylxanthogensaures Kalium

$CS<^{SNa}_{OC_3H_7}$ propylxanthogensaures Natrium

$CS<^{SC_2H_5}_{OCH_3}$ methylxanthogensaures Aethyl

$CS<^{SNa}_{O.C_3H_5(OH)_2}$ glycerylxanthogensaures Natrium

Die meisten xanthogensauren Salze sind löslich in Wasser; wenn man die wässrige Lösung von aethylxanthogensaurem Natrium über 50° erhitzt, so tritt folgende Zersetzung ein

$$2\ CS<^{SNa}_{OC_2H_5} + 2\ H_2O = Na_2CS_3 + 2\ C_2H_5OH + H_2S + CO_2.$$

Das glyzerylxanthogensaure Natrium ist ebenfalls löslich in Wässer, aber beinahe unlöslich in Schwefelkohlenstoff; seine Lösungen in verdünnten Alkalien halten sich einige Tage, werden aber durch Mineralsäuren, auch schon durch Essigsäure sofort zersetzt: ebenso erzeugen Metallsalze Fällung der wässrigen Lösungen.

Wenn man nun von diesen Tatsachen ausgeht und die Zellulose als eine alkoholartige Verbindung betrachtet, so gelangt man zu

$CS<^{SNa}_{OC_6H_9O_4}$ Zellulosyl-xanthogensaurem Natrium oder Natriumzellulosexanthogenat;

das Radikal ($C_6H_9O_4$) — ist dabei in ähnlicher Weise als Zellulosyl bezeichnet wie das Radikal des Glyzerins als Glyzeryl ($C_3H_7O_2$) —.

Als Viskose bezeichnet man die alkalische Lösung von zellulosyl-xanthogensaurem Natrium; wenn diese Lösung aus kapillaren Mundstücken versponnen und beim Austritt aus der Oeffnung durch Mineralsäuren zersetzt wird, so entsteht festes Zellulosehydrat in Form der gewünschten Kunstfäden.

Croß und Bevan haben tatsächlich zellulosexanthogensaures Natrium erhalten, als eine in verdünnten Alkalien lösliche, mehrere Tage beständige Verbindung; durch Mineralsäuren wird dieselbe jedoch, genau wie das glyzerylxanthogensaure Natrium, sofort zersetzt. —

Die Salze und Aether der Zellulosexanthogensäure sind in analoger Weise wie bei der Aetylxanthogensäure etc. etc. sehr mannigfaltiger Art; auch Mischungen können hergestellt werden, z. B. von zellulosylsaurem Alkali und glyzerylxanthogensaurem Natrium, die beide in verdünnten Alkalien löslich sind und beide durch Säuren zersetzt werden. Bei der Zersetzung der Xanthate durch Mineralsäuren wird gewöhnlich der betr. Alkohol regeneriert; so erhielt man aus Zellulosyl-Xanthogensäure bei Einwirkung von Säuren Zellulosehydrat und daneben die Xanthogengruppe bezw. ihre Zerfallsprodukte. Auf dieser Reaktion beruht die Herstellung von Kunstfäden nach dem Viskose-Verfahren.

Reaktionsvorgang. Um ein xanthogensaures Salz zu erhalten, läßt man im allgemeinen Schwefelkohlenstoff auf ein Alkali-Alkoholat einwirken, z. B.

$$CS_2 + C_2H_5ONa = CS<^{SNa}_{OC_2H_5}$$

Bei der Herstellung des Natriumsalzes der Zellulosyl-Xanthogensäure verwendet man gewöhnlich einen Ueberschuß von Natronlauge, da das Salz — wie auch die anderen Xanthate — in alkalischen Flüssigkeiten leichter löslich sind; tatsächlich verwendet man doppelt so viel Natronlauge als zur Bildung der Verbindung $CS<^{SNa}_{O(C_6H_9O_4)}$ nötig ist; das zweite Molekül Natronlauge scheint sich an den Zellulose-Rest anzulagern und die — noch leichter lösliche — Verbindung

$$CS<^{SNa}_{O(C_6H_9O_4).NaOH}$$ zu bilden.

Herstellung der Viskose. In der Praxis verwendet man auf ein Molekül Zellulose zwei Moleküle Natronlauge, ein Molekül Schwefelkohlenstoff und 30 bis 40 Moleküle Wasser:

$C_6H_{10}O_5$ Mol. Gew.: 165 (trockne Zellulose)
2 NaOH Mol. Gew.: 80 (reines, festes Aetznatron)
CS_2 Mol. Gew.: 76 (reiner Schwefelkohlenstoff)
30, resp. 40 H_2O Mol. Gew.: 540, bezw. 720.

Da man bei den Handelsprodukten mit Verunreinigungen rechnen muß, so verfährt man zur Darstellung von Viskose im Laboratorium zu Versuchszwecken in folgender Weise: Man knetet 100 g reine und trockne Normalzellulose mit Natronlauge von 26° Bé (d = 1.22) bei gewönlicher Temperatur (t = 15 bis 20° C) tüchtig durch, um eine gründliche Imprägnierung und eine homogene Alkalizellulose zu erhalten. Nach dem Auspressen hat man 300 g Alkalizellulose, die also 48,5 bis 50 g festes Aetznatron auf 100 g trockene Zellulose enthält. Die Alkalizellulose wird zerkleinert und in einer geschlossenen Knetmaschine (innere Ausstattung aus Nickel) tüchtig verarbeitet; man fügt nun allmählich 46 bis 50 gr Schwefelkohlenstoff hinzu und setzt die Verarbeitung 4 bis 5 Stunden fort, wobei man auf luftdichten Verschluß der Apparatur zu achten hat, um eine Verflüchtigung und somit Verlust an Schwefelkohlenstoff zu verhindern. Die Alkalizellulose ist anfangs weiß, wird dann gelb und gegen Ende der Operation ziem-

lich dunkel orangegelb. Die Temperatur soll 25° C nicht überschreiten; man hat hierauf sorgfältig zu achten, nötigenfalls Kühlwasser zwischen den Doppelwandungen des Apparats zirkulieren zu lassen, oder den Zufluß des Schwefelkohlenstoffs zu verlangsamen. Die Bildung des Zellulosexanthogenats ist in verhältnismäßig kurzer Zeit beendet. — Bei der industriellen Herstellung verarbeitet man in einer Operation 300 kg Alkalizellulose (entsprechend 100 kg trockener Zellulose).

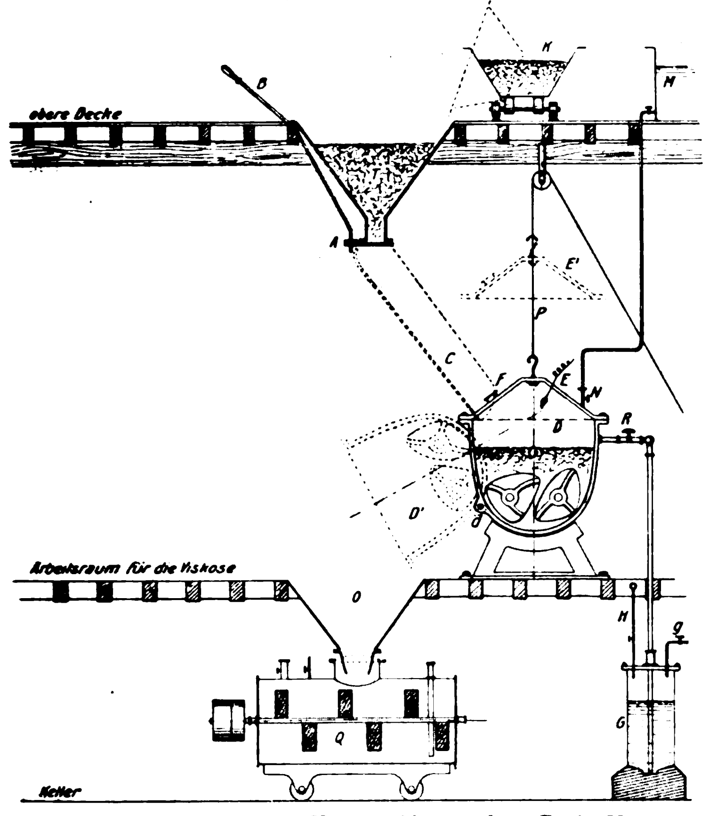


Fig. 4. Einrichtung zur Herstellung der Roh-Viskose

K. Transportwagen mit Wägevorrichtung zum Herbringen der Alkalizellulose; diese Wagen werden beim Verlassen des Arbeitsraumes für die Alkalizellulose gewogen und dann nach dem Raum gebracht, in welchem die Roh-Viskose hergestellt wird; ein Aufzug befördert die Alkalizellulose in den Raum über den Decken. Man wägt den Inhalt in das Aichmaß T, bis die Fassung von 350 kg erreicht ist. Mittels des Hebels B, welcher die Abschlußklappe A bewegt, läßt man die 350 kg Alkalizellulose durch die Rinne C in die Knetmaschine D fallen.

D. Knetmaschine, innen mit Nickel ausgestattet; die Maschine ist, drehbar um eine Achse d, um den Inhalt auszuschütten (umzuschütten).

P. Winde mit Welle, um den Autoklaven-Deckel E der Knetmaschine zu heben. Nach Einbringung der Zellulose wird Deckel E, der durch Zapfen wasserdicht mit der Maschine verbunden ist, hermetisch verschlossen; man setzt die Rührflügel in Bewegung und läßt dies einige Zeit gehen, bis die Masse gut zerkleinert ist. Mittels einer Glühlampe verfolgt man durch Fenster F den Fortgang der Operation. Nach entsprechender Zerkleinerung der Masse läßt man (durch Hahn R) allmählich die abgemessene Menge Schwefelkolenstoff hinzu.

G. Meßapparat, enthaltend die für eine Operation nötige Menge von 60 kg Schwefelkohlenstoff, der durch Zuleitungsrohr g aus seinem Behälter in den Meßapparat fließt. H ist das Rohr mit unter Druck stehender Kohlensäure, welche den Schwefelkohlenstoff in die Knetmaschine D drückt: Der Knetprozeß dauert etwa 3½ Stunden, bis die Masse ein dunkelorangegelbes Aussehen angenommmen hat. Gegen Ende der Operation fügt man etwa 350 Kilo 15%ige Natronlauge hinzu und setzt dann den Knetprozeß bis zur entsprechenden Verdünnung fort.

M. Meßgefäß für die Natronlauge.

N. Zuleitungsrohr für Ueberführung der Natronlauge in die Knetmaschine.

Q. Reifungsbottich mit ungefähr 3000 Liter Inhalt; dahinein bringt man durch Einfülltrichter O, den Inhalt der Knetmaschine, nämlich 700 Kilo Rohviskose und fügt etwa 1300 Liter Wasser hinzu; man erhält dann 2000 kg Viskose mit einem Gehalt von etwa 6% Zellulose.

— Hält man die Bildung des Zellulosexanthogenats für beendet, so bringt man den Inhalt der Knetmaschine in Apparate, die mit mechanischen Rührern versehen sind. Man fügt allmählich eine geringprozentige Natronlauge zu, um die Masse zu verdünnen, so daß der Zellulosegehalt (auf trockene Zellulose berechnet) etwa 7% beträgt; die Menge und Konzentration der zuzufügenden Natronlauge muß derart sein, daß das Endprodukt ungefähr 8% NaOH enthält. Die zum Verspinnen bestimmte Viskose enthält also 7% Zellulose und 8% Aetznatron; den zur leichten Lösung des Xanthogenats praktisch vorteilhaften Ueberschuß an Alkali darf man nicht zu groß nehmen, da sonst sekundär hydrolytische Reaktionen entstehen, welche die Festigkeit der Fäden beeinträchtigen; auch lösen bekanntlich fixe Alkalien allmählich Schwefelkohlenstoff auf unter Bildung einer braunen, aus Karbonaten und Sulfokarbonaten bestehenden Flüssigkeit. Bei einem allzugroßen Ueberschuß von Natronlauge würde die Flüssigkeit viel Zersetzungsprodukte der Xanthogensäure enthalten (Sulfide, Polysulfide), die beim Verspinnen in sauren Bädern sich unter Bildung von Schwefel und Schwefelwasserstoff zersetzen und schädliche, jedenfalls belästigende Wirkung ausüben würden.

Wie oben erwähnt, soll das zellulosylxanthogensaure Natrium 7% Zellulose (auf Trockengehalt berechnet) und 8% Aetznatron enthalten; eine Analyse, sowie Titration ermöglichen diesbezügliche Kontrole.[1])

[1]) cf. „Les matières cellulosiques" von F. Beltzer und J. Persoz. pag. 88 bis 100.

(Fortsetzung folgt.)

Die Harze.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. Max Schall in Halensee.

Die Harze sind teils flüssige (flüssige Harze oder Balsame und Schleimharze einschließlich der Extraktivharze), teils feste Produkte (feste Harze und fossile Harze), die selten kristallinische Gestalt annehmen; soweit sie fest sind, sind sie amorph, spröde und leicht pulverisierbar; ihr spezifisches Gewicht liegt zwischen 0,93 bis 1,3. Mäßige Wärme bringt sie zum Schmelzen, höhere Hitzegrade zersetzen sie unter Bildung von Kohlensäure, brennbaren Gasen, ätherischen Ölen usw. und einem pechartigen Rückstand, event. auch Kohle. Beim Erhitzen an der Luft verbrennen sie mit heller, später mit rußender Flamme. Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, flüchtige Öle lösen die Harze leicht; mit Alkalien bilden sie wie die Fette Verbindungen, die wasserlöslich sind; unlöslich hingegen sind die gleichartigen Salze der Erdalkalien und Metalloxyde, die sich in Alkohol, Terpentinöl, Mineralöl und Benzin lösen.

Die flüssigen Harze oder Balsame finden sich in allen Pflanzen, aus deren Stämmen und Zweigen sie durch Verletzung der Oberfläche gewonnen werden; durch Stehen an der Luft erhärten sie. Die flüssigen Harze finden vielfach in der Medizin Anwendung. Zu den Balsamen gehören: der Terpentin und die Balsame. Feste Harze sind: das Animeharz, Carannaharz, Benzoëharz, Dammarharz, Kopal, Elemiharz,

Guajakharz, Fichtenharz, Storaxharz. Die genannten Harze dienen zur Lack- und Firnisbereitung und zur Herstellung von Siegellack.

Die Schleimharze und Extraktivharze entstehen durch Erhärten verschiedener milchiger Pflanzensäfte bezw. durch Extraktion vegetabilischer Substanzen mit Wasser, Alkohol u. dgl. Zu ersteren gehören: der Ammoniakharz, Euphorbiumharz, Gummigutti, Kautschuk, Guttapercha, Myrrhenharz usw., zu letzteren gehören: Aloë, Catechu, Laurin usw.

Aus der Gruppe der fossilen Harze seien als wichtigere Repräsentanten genannt: der Asphalt, das Erdharz, Bernstein, Ozokerit (Erdwachs) usw.

Außerdem existieren eine Reihe von Kunstharzen, die als Ersatzmittel für die vorstehend aufgeführten Harzprodukte Verwendung finden.

Über die Herstellung dieser wie auch über die Gewinnung, Reinigung und Verarbeitung der natürlichen Harze soll im folgenden an Hand der deutschen und ausländischen Patentliteratur ein Überblick gegeben werden.

Um die Herstellung eines harzähnlichen Körpers aus der Abfallschwefelsäure der Petroleumreinigung handelt es sich bei D. R.-P. Nr. 3577 Kl. 22 (Walter P. Jenney in Boston). Danach wird die Abfallsäure mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, wodurch Schichtenbildung eintritt; die oben aus einem übelriechenden dicken Öl bestehende Schicht wird abgetrennt, wiederholt mit kochendem Wasser, zuletzt unter Sodazusatz gewaschen und zur Entfernung anhaftender Naphthateile über freiem Feuer bis auf 260° C erhitzt (destilliert). Danach wird durch hindurchgeleitete Luft das Öl bei 150—200° C ca. 48 Stunden lang oxydiert. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem tiefbraunen, harzähnlichen Körper.

An Stelle dessen kann man die Abfallsäure auch mehrere Tage lang auf 100—150° C erwärmen, bis eine Probe beim Eingießen in Wasser untersinkt. Darauf wird die Masse in Wasser gegossen und mit viel Wasser gewaschen, wodurch sich die Harzmasse auf dem Boden des Waschgefäßes abscheidet, um dann, wie vorher angegeben, oxydiert zu werden. Die Masse dient zur Firnis- und Lackbereitung.

Um aus Birkenrinde einen Juchtenharz zu gewinnen, schlägt Dr. C. Heintzel in Lüneburg vor (vgl. D. R.-P. Nr. 17191 Kl. 22), zerkleinerte trockene Birkenrinde mit 80proz. Alkohol auszulaugen, den Alkohol abzudestillieren bis zur Trockne. Der Harzrückstand wird gepulvert und mit Ätzkalk gemischt destilliert, wobei ein bernsteingelbes, bald verharzendes Öl von stark aromatischem Juchtengeruch übergeht.

Conrad Zimmer in Frankfurt a. M. schlägt in D. R.-P. Nr. 30000 Kl. 22 vor, den Harzen dadurch einen höheren Erweichungspunkt zu geben, daß sie im erweichten, geschmolzenen, aufgelösten oder auch im gepulverten trockenen Zustande mit gepulvertem Kalk oder Salzen der alkalischen Erden behandelt werden, wodurch die Harzsäuren in die entsprechenden Erdalkalisalze übergeführt werden.

Zur Herstellung von Harzsäureestern, welche die gebräuchlichen Lackharze bei der Lack- und Firnisbereitung ersetzen, befreit man nach D. R.-P. Nr. 32083 Kl. 23 (Dr. Eugen Schaal in Stuttgart) die rohen Harzsäuren zunächst durch Destillieren oder Extrahieren von flüchtigeren und weicheren Anteilen und kondensiert die harten Harzsäurerückstände mit Alkoholen oder Phenolen in der Hitze mit oder ohne Druck, event. unter Zusatz von die Reaktion begünstigenden Stoffen zu Estern und führt die Harzsäureester durch Destillation im Vakuum in weichere und härtere harzartige Körper über, die nach Art der natürlichen Harze mit ätherischen oder fetten Ölen, mit Kohlenwasserstoffen oder Alkoholen zur Lack- und Firnisbereitung verarbeitet werden. Beispielsweise destilliert man von Kolophonium im Vakuum bis 350° C flüchtige Produkte ab, versetzt den vorwiegend aus festen Harzsäuren gebildeten Destillationsrückstand auf 100 Teile mit 17 Teilen Recin und erhitzt unter einem Druck von einigen Atmosphären und einer Temperatur von 280° C, bis merkliche Drucksteigerung eintritt; man läßt den gebildeten Wasserdampf ab und wiederholt das Erhitzen und Ablassen des Dampfes so lange, bis sich die Esterbildung vollzogen hat. Die resultierenden Harzsäureester werden mit Wasser, Soda usw. gewaschen und im Vakuum abdestilliert. Die von 240—350° C übergehenden Teile sind farblose weichere Ester, welche Mastix, Dammar, Sandarak ersetzen; die zurückbleibenden Ester sind harte Harze, die Kopal und Bernstein ersetzen. Das Verkochen der Harzsäureester mit Leinöl bei ca. 300° C wird mit Vorteil im geschlossenen Kessel unter Zusatz einiger Prozente Blei- oder Bariumsuperoxyd und Durchleiten eines indifferenten Gases (Kohlensäure) vorgenommen, wodurch hellere Lacke erhalten werden (vgl. auch Patentschrift Nr. 69441 Kl. 23 und britische Patentschrift Nr. 9747 v. J. 1891).

Um Harze aller Art zu härten, schmilzt man nach D. R.-P. Nr. 39440 Kl. 22 (Jerome Bonaparte Melvin in Lowell, Massachusetts, U. S. A.) in einem beliebigen Schmelzkessel das Harz (Kolophonium) und gibt, wenn es eine etwas dickflüssige Konsistenz angenommen hat — bei ca. 110° C — pulverisiertes Zink- (Blei-, Eisen- oder Mangan-) Oxyd im Verhältnis von 2,5, 5, 7,5 bis 25 Gewichtsteilen zu 100 Gewichtsteilen Kolophonium zu. Unter fortgesetztem Umrühren der Masse erhöht man die Temperatur langsam bis auf etwa 185° C; nach einiger Zeit wird die Masse dick und hart. Um der gehärteten Harzmasse ein schönes Aussehen zu geben, erhitzt man sie bis auf etwa 205° C.

Sehr harte Gummis bezw. Harze will Dr. George Haud Smith in West-Kensington (England) gemäß D. R.-P. Nr. 54794 Kl. 22 ohne Schädigung ihres Glanzes, ihrer Elastizität und Qualität in einen leicht löslichen Zustand, der sie für die Lack- und Firnisfabrikation besonders geeignet macht, überführen, indem er das zerkleinerte und in dünnen Schichten ausgebreitete Harz (Animegummi, Sierra-Leonegummi, Accragummi, Kauriharz, Manillaharz, Bernstein und südamerikanische Kopalharze) bei einer seinen Schmelzpunkt nicht erreichenden Temperatur (bis 100° C) durch Einwirkung der Dämpfe von Phenol, Kresol allein oder im Gemisch mit Terpentinöl, Alkohol oder Methylalkohol aufschwellt und das so aufgeschwellte Harz durch fortgesetzte Behandlung mit immer frischen heißen Dämpfen der vorgenannten Lösungsmittel in Lösung bringt. Beispielsweise behandelt man schwer lösliche Kopale zuerst mit Phenoldämpfen und dann, nachdem diese das Harz durchdrungen haben, mit einem Gemisch aus Phenoldämpfen und den Dämpfen von Terpentinöl, Alkohol oder Methylalkohol.

Zur Herstellung einer konzentrierten nicht alkoholischen Myrrhenharzlösung digeriert man nach Patentschrift Nr. 63 592 Kl. 22 (Adolf Flügge in Frankfurt a. M.) Myrrhe, die gut gepulvert ist, in einem geschlossenen Gefäß unter häufigem Umrühren mit Rizinusöl bei Gegenwart einer geringen Menge Alkohols (etwa 1/5 des angewendeten Öles); nach 8 Tagen ist das Harz vollständig gelöst, der ungelöste Rückstand wird abfiltriert und der Alkohol des Filtrates bei gelinder Wärme abgedampft. Die klare hellbraune Harzlösung dient event. mit Ölen oder Fetten verdünnt, zu Einbalsamierungs- und Konservierungszwecken. Bei der Herstellung kann man auch in der Weise verfahren, daß man das Myrrhenharz zuerst mit Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung mit Rizinusöl versetzt und dann den Alkohol abdestilliert (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 6306 v. J. 1891).

Zum Entrinden von Bernstein, Kopalen und verwandten Harzen werden nach D. R.-P. Nr. 64 404 Kl. 22 (Firma Stantien & Becker in Königsberg i. Pr.) die rohen Bernsteinstücke oder dergleichen direkt mit konzentrierter Salpetersäure oder besser noch mit roter rauchender Salpetersäure kurze Zeit behandelt; darauf breitet man die Bernsteinstücke 5—10 Minuten lang auf Steinplatten aus. Die trocknen, von einer Kruste hellgelben Pulvers überzogenen Bernsteinstücke werden dann in eine mäßig konzentrierte, am besten etwa 10proz. Lösung von Ätznatron oder Ätzkali oder Ammoniak eingelegt. Nach beliebiger Zeit nimmt man die Bernsteinstücke heraus und entfernt den anhaftenden braunen Schlamm durch Waschen mit Wasser; man erhält so Bernsteinstücke mit reiner heller Oberfläche. Um die event. in Sprüngen und Rissen enthaltene braune Substanz noch zu entfernen, werden die in vorstehender Weise entrindeten und gewaschenen Stücke in ein Bad einer 1—5proz. schwefligen Säure oder Essigsäurelösung gelegt und hernach mit Wasser nachgespült.

In der Patentschrift Nr. 80137 Kl. 22 schlägt Dr. Eugen Schaal in Feuerbach b. Stuttgart vor, zur Herstellung von Lackharzersatzmitteln die Harzsäuren der Koniferen (Kolophonium, Fichten- und Burgunderharz), die Erdharze, Harze, wie sie bei der Oxydation von Petroleum und der Kohlenwasserstoffe aus der Destillation der Braun- und Steinkohlen, des Schiefers und Torfes entstehen, Kopalharze, Animeharze und verwandte Harze, soweit sie von vorwiegend saurem Charakter sind, zu härten, zu schmelzen und dann bei einer Temperatur zwischen 140—280° mit einem äquivalenten, aber variablen Gemenge von Metallverbindungen (z. B. Oxyden oder Oxydhydraten der Erdalkalien, des Aluminiums, Magnesiums und Zinks und bei dunkleren Harzen auch den Oxyden bzw. Oxydhydraten des Eisens, Mangans, Chroms und Bleis) und von hochsiedenden oder auch von nicht flüchtigen Alkoholen (Glyzerin, Phenol, Kresole, Rohr-, Trauben- und Fruchtzucker) bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, oder auch im Strome indifferenter Gase oder im luftverdünnten Raum zu erhitzen, bis die Vereinigung zwischen Metalloxydharzsäure und Alkoholharzsäure unter Wasseraustritt stattgefunden hat. Zur Herstellung möglichst neutraler Hartharze gibt man einen Überschuß des flüchtigen Alkohols bei und verjagt nach erfolgter Sättigung der Harzsäure durch Erhitzen auf höhere Temperatur den Überschuß an Alkohol oder man setzt, nachdem der Alkohol mit den Harzsäuren verbunden ist, einen Überschuß der Metalloxyde zu und erhitzt auf etwa 250°—310° C. Die Operation ist beendet, wenn die Wasserbildung aufhört. Noch härter werden diese Kunstharze, wenn man das auf hohe Temperaturen erhitzte Harzgemisch noch einer Destillation im Vakuum unterwirft oder leicht flüchtige Stoffe, indifferente Gase oder Dämpfe in die geschmolzene, hoch erhitzte Harzmasse eintreten läßt oder diese beiden Operationen gleichzeitig anwendet. Die erhaltenen Hartharze sind in Äther, Benzin, Terpentinöl und Chloroform leicht, in Alkohol weniger löslich (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 4615 v. J. 1900).

Um das rohe Harz, sogen. Rinnharz der Nadelhölzer zur Bereitung eines rasch trocknenden, dauerhaften und waschbaren Grundierstoffes für Mauerwände und Gegenstände aus Stein, Holz oder Metall usw. geeignet zu machen, wird nach den Angaben Joachim Freiherrn von Brenners in Schloß Gainfarn b. Vöslau (Niederösterreich) das direkt von den Nadelhölzern gewonnene Rinnharz durch Behandeln mit Schwefel (Schwefelblumen) in Gegenwart eines Alkalis, die als siedend heiße starke Ätznatronlösung — 50 Teile Schwefelblume auf 200 Teile Ätznatron — zur Anwendung kommt, sulfiert. Die sulfierte Masse wird nach dem Kochen noch ca. eine Stunde auf 70°—80° C gehalten und sodann abkühlen gelassen, wodurch das sulfierte Harz sich zu Boden setzt und fest wird. Um eine besser und rascher trocknende Grundiermasse herzustellen, wird das sulfierte Harz geschmolzen und bei 100° unter Umrühren mit verdünnter Salzsäure versetzt; nach einer halben Stunde hält man die Masse noch eine gleiche Zeit bei 70°—80° C, läßt abkühlen, gießt die Salzsäure ab und wäscht die Harzmasse mit verdünnter Alkalilösung. Das so erhaltene Harzpräparat erstarrt bald zu einer konsistenten Masse, die bei 30—60° C sehr leicht in Terpentinöl, Leinöl sowie Mineralölen löslich und zur Erzeugung von Anstrich- und Malfarben vorzüglich geeignet ist, da sie ohne jede weitere Behandlung und ohne weitere Zusätze die Eigenschaft von Sikkativen besitzt. Der Farbzusatz kann hierbei vor oder nach dem Ölzusatz durch Verreiben im warmen Zustande erfolgen.

Zum Verdicken von Harzen, d. h. durch Bildung harzsaurer Salze die Eigenschaften der Harze derart zu verändern, daß sie einen höheren Schmelzpunkt erhalten, werden nach Patentschrift Nr. 109 584 Kl. 22 (Adolf Gentzsch in Wien) in die auf über 100° C erhitzten Harze Metalloxyde oder Karbonate in wässriger Lösung oder Aufschlämmung eintropfen gelassen (vgl. auch österreichische Patentschrift Nr. 8180, britische Patentschrift Nr. 4902 v. J. 1897 und amerikanische Patentschrift Nr. 657 696).

Ludwig Krohn in Berlin will nach den Angaben der Patentschrift Nr. 117 803 Kl. 22h aus Kolophonium und Kautschuk eine gegen Wasser und Säure beständige Anstrichmasse herstellen und schmilzt zu dem Zweck beide bei niedriger Temperatur zusammen, nachdem der Kautschuk zuvor bei 70—80° C in einem Trockenschrank so lange getrocknet ist, bis keine erhebliche Gewichtsabnahme sich mehr zeigt und das Kolophonium durch wiederholtes Schmelzen seine Feuchtigkeit vollständig verloren hat. Der Kautschuk-Kolophoniumschmelze wird in heißflüssigem Zustand Zinkweiß oder ein anderer organischer Fremdkörper zugefügt und dem Ganzen dann zur Verdünnung ein

Kolophoniumfirnis beigegeben, der aus 50 Teilen völlig wasserfreiem Kolophonium, 40 Teilen absolutem Alkohol und 40 Teilen Benzin besteht.

Die Chemische Fabrik Groß-Weissandt, G. m. b. H. in Weissand (Anhalt), stellt gemäß D. R.-P. Nr. 126966 Kl. 22h schwefelhaltige Harze her, indem sie z. B. auf 100 kg Kolophonium, die in 100 kg Toluol gelöst sind, unter kräftigem Umrühren 20 kg Chlorschwefel zugibt, der mit demselben Gewicht Toluol verdünnt ist. Durch äußere Abkühlung sorgt man dafür, daß die Temperatur vor beendetem Chlorschwefelzufluß 50—55° C nicht übersteigt. Danach wird das Gemisch einige Stunden auf etwa 85—90° C erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört; das Toluol wird dann im Wasserdampfstrom abgetrieben. Die zurückbleibende Harzmasse wird nach dem Erkalten zerkleinert und getrocknet. Die Harzmasse findet bei der Lackfabrikation und bei der Bereitung von Anstrichmitteln Anwendung.

Um ein Ersatzmittel für harte Harze aus Kolophonium handelt es sich bei dem D. R.-P. Nr. 128034 Kl. 22h von Dr. Eugen und Dr. Max Schaal in Feuerbach b. Stuttgart. Über gepulvertes, in dünner Schicht ausgebreitetes Kolophonium wird bei allmählich steigender, aber unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes des Harzes liegender Temperatur so lange Luft geleitet, bis der Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich steigt. Dieses gehärtete Harz kann direkt wie Kopal oder Bernstein behandelt und verwendet werden. In gleicher Weise kann man die Metalloxydsalze und die Ester des Kolophoniums benutzen. Anstatt die Harzkörper im festen Zustand zu pulverisieren, kann man die feine Verteilung auch dadurch hervorrufen, daß man das Harz zunächst schmilzt und dann ähnlich wie Glaswolle mittels eines Luftstromes oder durch Peitschen fein zerstäubt, wobei die Masse schließlich zu feinen wollartig verfilzten Härchen erstarrt, die sich wie gepulvertes Harz verwenden lassen (vgl. auch österreichische Patentschrift Nr. 4263).

(Fortsetzung folgt.)

Zelluloseazetate und andere organische Säureester der Zellulose.

Von E. J. Fischer.

Die hauptsächlichsten Verwendungsgebiete der Zelluloseester, insbesondere der Zelluloseazetate, umfassen die Fabrikation von Films für kinematographische und photographische Zwecke, wasserdichten Ueberzügen, Lederimitationen, Lacken, Zaponlackersatz, ferner von Isoliermitteln für die Elektrotechnik. Von besonderer Bedeutung aber ist die Verwendung der Zelluloseazetate zur Herstellung von Kunstfäden, insbesondere künstlicher Seide. Die aus wirklichem Zelluloseester bestehende Azetatseide unterscheidet sich von allen anderen Kunstfasern dadurch, daß sie völlig wasserdicht ist, während die übrigen Kunstseidenarten Zellulosehydrate sind und dem Einflusse der atmospärischen Feuchtigkeit nicht widerstehen.

Die Azetatseidefasern erscheinen nach den Beobachtungen von W. Massot[1]) unter dem Mikroskop verhältnismäßig breit und sind durch das Vorhandensein eines relativ weiten Scheinlumens charakterisiert, welches zentral verläuft und glatte Ränder besitzt. Die allgemeine Durchschnittsbreite der Faser ergibt sich zu 41,42 μ, während andere Kunstfasern Werte von 29,1—33,4 μ zeigten. Ferner gilt als sicheres Unterscheidungsmittel der Azetatseide von anderen Kunstseiden die Nichtquellbarkeit jener in Wasser.

Zum Drucken mit Körperfarben, zur Erzeugung von seideglänzenden Effekten und Appreturen auf Geweben, sollen jene Ester sehr geeignet sein. Auch zum Schutze alter Handschriften gegen Zerfall wurden Zelluloseazetatlösungen (Zellitlösungen der Elberfelder Farbenfabriken) vom Kgl. Materialprüfungsamt empfohlen.

Ein große Aussichten eröffnendes neues Verwertungsgebiet wurde den Azetylzellulosen durch die Erfindungen von A. Eichengrün erschlossen. Während die Herstellung von hornartigen Artikeln aller Art, bzw. Zelluloid aus Nitrozellulose keine Schwierigkeiten bereitet, gelang es bis jetzt, trotz zahlreicher Versuche, nicht recht, ein derartiges Material auch aus der Azetylzellulose zu gewinnen, da dieser die wertvolle Eigenschaft, das Gelatinierungsvermögen, die Vorbedingung zur Erzielung sogenannter starrer Lösungen, bisher fehlte. Es ließen sich wohl dünne aber feste zelluloidähnliche Tafeln oder Folien aus Azetylzellulosen herstellen, nicht aber stärkere Platten oder Blöcke. Nach den Angaben des genannten Autors[1]) gelingt es nach seinen Verfahren Azetylzelluloselösungen zu fabrizieren, welche in relativ geringer Konzentration leicht gelatinieren und zur Erzeugung zelluloidähnlicher Massen vorzüglich geeignet sind. Das gewonnene Material läßt sich wie das ihm äußerlich gleichende Zelluloid in jeder Weise bearbeiten, pressen, formen, blasen und beliebig färben. Die wertvollste Eigenschaft des neuen, Cellon genannten Erzeugnisses ist aber die, daß es durchaus nicht feuergefährlich wie Zelluloid ist, sondern bei Berührung mit einer offenen Flamme nur schmilzt. Das von einigen Fabriken bereits hergestellte Cellon wird sich in absehbarer Zeit zweifellos viele Verwendungsgebiete erobern, die vordem das Zelluloid inne hatte, namentlich dürfte es sich wegen seines hohen Isoliervermögens bald dauernd Eingang in die Elektrotechnik verschaffen.

Aus den nun folgenden Tabellen, welche die in Deutschland, Frankreich, England und in den Vereinigten Staaten Nordamerikas erteilten Patente über die Herstellung und Verwendung der Azetylzellulose und anderen organischen Zelluloseester verzeichnet enthalten, sind noch mannigfache andere Vorschläge zur Anwendung dieser Substanzen zu ersehen.

[1]) Färber-Ztg. 18 (1907), 201.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 24 (1911), 366.



Uebersicht der auf die Herstellung und Verwendung von Azetylzellulose und anderen organischen Estern der Zellulose erteilten deutschen, französischen, englischen und amerikanischen Patente.

I. Deutschland.

D. R.-P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
85 329	1894	Croß und Bevan	Verfahren zur Darst. von Zellulosetetrazetat.	Die durch Mischen von Zellulosehydrat und Zinkazetatlösung erhaltene Masse wird bei niedriger Temperatur mit Azetylchlorid behandelt.
86 368	1894	„ „ „	Verfahren zur Darst. von Zellulosetetrazetat.	Zus. zu Pat. 85329. Ein aus Zellulosehydrat und Magnesiumazetatlösung erhaltenes Zwischenprodukt wird mit Azetylchlorid behandelt.
105 347	1898	Graf Henckel-Donnersmarck	Herstellung von Zellulosetetrazetat.	Eine Mischung von Zellulose oder Zellulosehydrat und Magnesiumazetat wird mit Essigsäureanhydrid versetzt, beim Beginn der Reaktion mit Nitrobenzol oder seinen Homologen.
112 817	1898	„ „	Verfahren zur Darst. von Zelluloseestern.	Zus. zu Pat. 105347. Das Chlorid und Anhydrid der Essigsäure werden durch die entsprechenden Verbindungen der höheren Fettsäuren oder der fettaromatischen Säuren ersetzt.
118 538	1899	Dr. L. Lederer	Herstellung eines Azetylderivates der Zellulose.	Einwirkung von Essigsäure auf Hydrozellulose bei einer 70° nicht wesentlich übersteigenden Temperatur in Gegenwart von Schwefelsäure.
120 713	1900	„ „	Herstellung eines Azetylderivates der Zellulose.	Zus. zu Pat. 118538. Schwefelsäurehaltige Hydrozellulose wird mit Essigsäureanhydrid gemengt und bei Temperaturen nicht über 30° durchgeknetet.
134 721	1901	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Verfahren zur Herstellung von Hartspiritus.	Zelluloseazetatlösung erzeugt, in überschüssigen Brennspiritus gegossen, dicke walzige Gebilde, die langsam verbrennen.
139 669	1899	Dr. A. Wohl	Herstellung von Zelluloseestern.	Papier wird mit einer Mischung von Spiritus und Nitrobenzol getränkt, dann mit Azetylchlorid versetzt und bei 80 – 90° zwei Stunden digeriert.
145 106	1902	Dr. L. Lederer	Verfahren zur Herstellung hornartiger Produkte.	Azetylzellulose läßt sich durch Behandeln mit ein- oder mehrwertigen Phenolen oder mit im Kern substituierten Derivaten derselben, z. B. Resorcin, Pyrogallol, Naphthol, Nitrophenol etc., in elastische, hornartige Produkte überführen.
151 918	1902	„ „	Verfahren zur Herstellung hornartiger Produkte.	Zus. zu Pat. 145106. Es kommen ein oder mehrere Lösungsmittel, besonders Azeton, zur Verwendung, wodurch auch solche Phenole, welche erst oberhalb der Zersetzungstemperatur der Azetylzellulose schmelzen, nutzbar gemacht werden können.
152 111	1902	„ „	Verfahren zur Herstellung hornartiger Produkte.	An Stelle von Phenolen im D. R. P. 145 106 kann auch Chloralhydrat zur Ueberführung der Azetylzellulose in hornartige Massen benutzt werden.
152 217	1901	A. Wagner	Gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe.	Zus. zu Pat 152432. Die ungefärbt bleibenden Gewebefäden werden nicht gänzlich aus nicht färbbarem Material hergestellt, sondern sie besitzen einen Kern aus anderen natürlichen oder künstlichen oder ungefärbten Spinnfasern und nur eine Hülle aus Zelluloseazetat oder -nitrat.
152 432	1901	„	Gemischtes, im Stück mehrfarbig färbbares Gewebe.	Das Gewebe ist teilweise von farblosen oder gefärbten Fäden aus unzersetztem Zelluloseazetat gebildet. Die Zelluloseazetatfäden besitzen event. eine Hülle aus Nitrozellulose.
153 350	1901	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Verfahren zur Darst. eines alkohollöslichen Azetylderivates der Zellulose.	Hydrozellulose wird bei Gegenwart geringer Mengen von Schwefelsäure mittels Essigsäureanhydrid azetyliert.
159 524	1901	„ „	Verfahren zur Darst. einer Triazetylverbindung der Zellulose.	Zellulose wird mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels, z. B. Eisessig, der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei Temperaturen unter 50° ausgesetzt.
162 239	1902	Dr. Zühl & Eisemann	Verfahren zur Herstellung zelluloidartiger Massen.	Schwer verbrennliche Massen werden dadurch erhalten, daß die Nitrozellulose teilweise durch Azetylzellulose ersetzt wird.
163 316	1901	Dr. L. Lederer	Azetylierung von Zellulose.	Zellulose wird mit wenig Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisessig auf 60—70° erwärmt und dann mit Essigsäureanhydrid oder Azetylchlorid behandelt.
169 364	1902	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Azetylzelluloseemulsionen für photographische Zwecke.	Hierfür geeignet sind solche Azetylzellulosen, die nach D. R. P. 153 350 oder Franz. Pat. 317 007 erhalten werden, die in Alkohol löslich und gegen Wasser beständig sind.
169 782	1904	Dr. L. Lilienfeld	Verfahren zum Appretieren und Wasserdichtmachen v. Geweben durch Ueberziehen oder Bedrucken ihrer Oberfläche.	Es dienen als Appretur- bezw. Fixiermittel Verbindungen von Nitrozellulose oder Zelluloid bezw. dessen Ersatzmitteln oder Azetylzellulosen mit einem oder mehreren Säuren oder neutralen Estern der Sebacinsäure.
175 379	1904	Dr. L. Lederer	Herstellung von Lösungen der Zelluloseester und anderer Bestandteile von Lacken.	Als Lösungsmittel für Zelluloseazetat dient Azetylentetrachlorid.
175 664	1903	Dr. L. Lilienfeld	Verfahren zur Erzeugung von seidenähnlichen, glänzenden Effekten auf Gewebe, Papier u. dergl.	Das Material wird mit einer gefärbten oder ungefärbten Lösung von Zellulose oder Zellulosederivaten (auch Zelluloseazetaten) in Mischung mit fein gepulvertem, gefärbtem Glimmer bedruckt oder ganz überzogen und in bekannter Weise fertig gemacht.
179 947	1905	Dr. L. Lederer	Darstellung von azetylierter Nitrozellulose.	Die Salpetersäureester der Zellulose und Hydrozellulose lassen sich durch Azetylchlorid und Essigsäureanhydrid in Azetylverbindungen überführen.
180 666	1905	Knoll & Co.	Herstellung von Säurederivaten der Zellulose.	Es werden Derivate der Zellulose mit Sulfinsäuren erhalten.
180 667	1905	„ „	Herstellung von Säurederivaten der Zellulose.	Zus. zu Pat. 180666. Geringe Mengen von Sulfinsäuren, z. B. Benzolsulfinsäure, beschleunigen die Azetylierung der Zellulose.
182 773	1904	Dr. L. Lilienfeld	Verfahren zur Herstellung von Pigmentdrucken und Pigmentüberzügen.	Es dienen hierzu Gemische von Nitrozellulosen oder Azetylzellulosen mit Gelatine (Leim) als Pigmentträger.

D. R. P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
184 145	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Darstellung von Azetylverbindungen aus Zel ulose oder mercerisierter Zellulose.	Zellulose oder mercerisierte Zellulose wird im genäßten Zustande mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure oder organischen Sulfosäuren oder Phosphorsäuren behandelt.
184 201	1904	" "	Darstellung von Azetylverbindungen aus Zellulose, mercer. Zellulose oder Hydrozellulose.	Zellulose, merceris. Zellulose oder Hydrozellulose werden mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure und Zelluloseazetat nicht lösenden Stoffen, z. B. Benzol, Chlorbenzol, Aether, Essigester, Anisol etc., behandelt.
185 151	1905	Dr. L. Lederer	Gewinnung von fester Azetylzellulose aus Lösungen, insbes. aus flüssigen Azetylierungsgemischen.	Zur Abscheidung der Azetylzellulose dient Tetrachlorkohlenstoff.
185 240	1906	Dr H. Cathelineau und A. Fleury	Verfahren zur Herstellung eines plastischen Produktes.	Kaseïn wird mit Phenolen (z. B. Kreosot mit oder ohne Druck erhitzt und event. mit Zellulosenitraten oder -Azetaten und anderen die Elastizität steigernden Stoffen etc. vermischt.
185 241	1906	Dr. H. Cathelineau und A. Fleury	Verfahren zur Herstellung eines plastischen Produktes.	Zus. zu Pat. 185 240. Zu dem im D. R. P. 185 240 genannten Gemisch wird Kampfer gegeben.
185 837	1902	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung einer Azetylverbindung der Zellulose.	Zus. zu Pat. 159 524. Die nach dem Hauptpatent erfolgende Reaktion verläuft in 2 Phasen, indem zunächst ein alkohollösl. Produkt entsteht, das bei längerer Einwirkung des Essigsäureanh. alkoholunlöslich wird. Durch Unterbrechung des Verfahrens, ehe dieser Uebergang erfolgt, läßt sich das alkohollösliche Zelluloseazetat gewinnen.
188 542	1905	Dr. L. Lederer	Herstellung von geformten Zelluloseverbindungen aus aliphatischen Zelluloseverbindungen.	Als Verflüssigungsmittel dient Azetylentetrachlorid (Tetrachloräthan).
189 703	1906	Dr. L. Lederer	Herstellung hornartiger Substanzen.	Ein Gemenge von Zelluloseazetat wird mit Chloralalkoholaten, allein oder in Verbindung mit anderen Stoffen, bei mässiger Wärme gepreßt.
189 836	1906	J. P. Bemberg Akt.-Ges.	Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Zellulose.	Zellulose wird bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Ameisensäure behandelt.
189 837	1906	" "	Verfahren zur Herstellung des Ameisensäureesters der Zellulose.	Statt der im D. R.-P. 189 836 angewandten Schwefelsäure, dient gasförmige Salzsäure.
191 326	1906	Dr. L. Lederer	Verfahren zur Herstellung von photograph. Azetylzellulose-Emulsionen.	Die Zelluloseazetate kommen in essigsaurer Lösung zur Verwendung.
193 135	1905	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Verfahren zum Färben von Gespinnsten etc. aus Azetylzellulose mit Teerfarbstoffen	Das Färben wird mit einer mit Methyl-, Aethylalkohol, Azeton, Eisessig etc. versetzten wässerigen Farbstofflösung vorgenommen.
196 730	1906	Knoll & Co.	Darstellung haltbarer Zellulosederivate und deren Lösungen.	Die aus Azetylzelluloselösungen nach D. R.-P. 159 524 hergestellten Fäden oder Häutchen werden sogleich mit geeigneten Basen oder deren Salzen mit schwachen Säuren, z. B. Natriumazetat, Ammoniumazetat oder Ammoniak behandelt.
198 008	1907	" "	Färben von Azetylzellulose.	Azetylzellulose wird nach einer Vorbehandlung mit verschiedenen Aminbasen oder Phenol zur Erzeugung von Farbstoffen auf der Faser geeignet gemacht.
198 482	1905	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Verfahren zur Darstellung von Estern der Zellulose mit Fettsäuren.	Zur Herbeiführung der Reaktion dienen Mono-, Di- oder Trichloressigsäure, welche auf die Säureanhydride und Zellulose in der Wärme einwirken.
199 559	1907	Knoll & Co.	Verfahren zum Färben von Azetylzellulose.	Vorbereitung der Azetylzellulose zum Färben durch Behandeln mit organ. Substanzen oder deren wässerigen Lösungen, z. B. verd. Essigsäure, verd. Alkohol, Anilin, Aether, Seifenlösungen usw., wodurch wässerige Farbstofflösungen, z. B. Methylenblau, Malachitgrün, Safranin, aufgenommen werden.
200 149	1906	Dr. L. Lederer	Verfahren zur Darst. von acetylierten Nitrozellulosen.	Zus. zu Pat. 179 947. Die Produkte werden durch Einwirkung von Eisessig bei Gegenwart eines Kondensationsmittels auf Nitrozellulose erhalten.
200 334	1907	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Verfahren zur Darst. von Sulfosäureestern der Zellulose.	Zellulosesulfosäureester, welche den Arylsulforest erhalten, können hergestellt werden, wenn auf alkalilösliche Zellulose Arylsulfochloride in Gegenwart von Aetzalkalien bei gewöhnlicher Temperatur einwirken.
200 916	1905	Dr. L. Lederer	Azetylierung von Zellulose.	Zus. zu Pat. 163 316. Der nach dem Hauptpat. ausgeführte Azetylierungsprozeß wird bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff, der die Azetylzellulose nicht auflöst, vorgenommen. Das erhaltene Produkt besitzt die Struktur des Ausgangsmaterials.
201 907	1907	E. Fischer	Anwendung von Nitromethan als gemeinsames Lösungsmittel für Acetyl- und Nitrozellulosen.	Nitromethan (Siedep. 101° C.) ist ein beständiges und indifferentes Lösungsmittel von geringer Brennbarkeit und günstigem Lösungsvermögen.
201 910	1907	Knoll & Co.	Darstellung haltbarer Zellulosederivate und deren Lösungen.	Zus. zu Pat. 196 730. Zur Beseitigung der schädlichen Säurenachwirkung von Kontaktsubstanzen sind besonders Nitrate (z. B. Ammoniumnitrat) geeignet.
202 720	1907	Dr. B. Szelinski	Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen.	Nitro- oder Azetylzellulose wird mit den durch Einwirkung von Organomagnesium-Verbindungen auf hydroaromatische ungesättigte Ketone (Carvon, Pulegon, Zyklohexenon) entstehenden Verbindungen für sich oder in Mischung mit Kampher oder Kampherersatzmitteln verarbeitet.
203 178	1906	Knoll & Co.	Darstellung von Zelluloseestern aus Zellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzen.	Die Azetylierung der Zellulose wird in Gegenwart von Neutralsalzen (z. B. Eisen-, Kupfer-, Zinkvitriol, Ferrisulfat, Ferrichlorid, Magnesiumchlorid, Diäthylaminsulfat etc. durchgeführt). Die Viskosität der gewonnenen Produkte bleibt hierbei länger oder dauernd erhalten.



D. R. P. Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
203 642	1906	„ „	Darstellung von Zelluloseestern.	Zellulose und ihre nahestehende Umwandlungsprodukte liefern bei der Einwirkung von organ. Säureanhydriden bei Gegenwart von Halogenfettsäuren haltbare Ester.
206 950	1907	Knoll & Co.	Darst. von Zelluloseestern aus Zellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Salzen.	Zus. zu Pat. 203 178. Bei der durch Zusatz neutraler, von Alkalisalzen verschiedener Säuren herbeigeführten Reaktion wird das Essigsäureanhydrid durch andere organische Säureanhydride ersetzt.
210 519	1907	F. Bume	Herstellung einer teigartigen, formbaren Masse.	Eine Mischung von Azetylzellulose mit Kampher oder Kampherersatzmitteln wird in Lösung gebracht u. durch Zusatz einer mit dem Lösungsmittel mischbaren Fällungsflüssigkeit wieder ausgeschieden.
210 788	1906	Dr. L. Lederer	Herstellung von geformten Zellulosegebilden.	Lösungen azidylierter Nitrozellulosen treten in dünnem Strahl in überhitzte Räume oder in Fällungsmittel. Die erhaltenen Fäden werden hierauf denitriert oder teilweise oder völlig entazetyliert.
211 573	1907	Dr. H. Zwick	Verfahren zur Herstellung von Tauchlacken mit selbständiger Deckkraft.	Zus. zu Pat. 211 520. An Stelle von nitrierten Zellulosen können auch aliphatische Säureester der Zellulose oder Gemenge derselben mit nitrierter Zellulose verwendet werden.
219 162	1907	Nitritfabrik Akt.-Ges., Köpenick	Darstellung von Gemischen der Zelluloseformiate.	Zellulose wird in Schwefelsäure von etwa 55° Bé. gelöst, durch Wasser wieder ausgefällt, ausgewaschen u. dann nach event. Trocknen in Ameisensäure aufgelöst. Es entsteht ein Gemisch von Zellulosemono-, di- und triformiat.
219 163	1907	„ „	Darstellung von Gemischen der Zelluloseformiate.	Zellulose wird in Mischungen von Ameisensäure und Zinkchlorid aufgelöst.
220 228	1907	Dr. L. Lederer	Darstellung von zelluloidähnlichen Substanzen.	Ersatz des Kamphers ganz oder teilweise durch Chloralhydrat, Chloralalkoholat oder Mischungen dieser Stoffe. Die Nitrozellulose kann ganz oder teilweise durch azetylierte Nitrozellulose oder azidylierte Zellulose bzw. Hydrozellulose ersetzt werden.
222 450	1908	Dr. C. Claessen	Darstellung wasserlöslicher Ester hydrolisierter Zellulose.	Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf Zellulose bei Gegenwart von saurem Pyridinsulfat oder dessen Homologen oder Chinolinsulfat. Die erhaltenen Zelluloseester sind in Wasser, verd. Alkohol, verd. Azeton und in Glyzerin löslich, unlsl. in reinem Alkohol, Azeton, Aether etc.
224 330	1907	Ch. F. Croß und J. F. Briggs	Herstellung von Zelluloseazetat aus Zellulose.	Niedere Azetylderivate der Zellulose können erhalten werden, indem die Zellulose mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Zinkchlorid bei 35—40°C behandelt wird, bis 20—40% Gewichtszunahme erreicht ist.
227 238	1909	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Düse zum Ueberziehen von Fäden mit Zelluloseazetat.	Die Oeffnung der Düse besteht aus einer spitz zulaufenden Röhre aus elastischem Stoff.
228 867	1907	Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Färben von Gebilden wie Fäden, Ueberzügen, Platten, Blöcken usw. aus Zellulosefettsäureestern.	Der Zellulosefettsäureesterlösung werden Azetin oder andere wasserlösliche Ester des Glyzerins oder Glykols zugesetzt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird das Material mit wässeriger Farbstofflösung gefärbt.
233 589	1909	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.	Darstellung von Formylzellulosen.	Es werden der Einwirkung konzentrierter Ameisensäure solche Zellulosehydrate ausgesetzt, die bei der Kunstseidenfabrikation als Nebenpropukte abfallen (denitr. Nitrozellulosefäden, Glanzstoff und Viskosefäden.)
234 028	1908	Knoll & Co.	Verfahren zur Behandlung geformter Azetylzellulose zum Zwecke der Erhöhung der Elastizität und der Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe.	Geformte Azetylzellulose wird durch Lösungen anorgan. Säuren oberflächlich in ähnlicher Weise wie durch Gemenge organischer Stoffe u. deren Lösungen in Wasser verändert.
237 151	1908	Dr. G. Bonwitt	Kontinuierliche Herstellung von Films aus Zelluloseazetat.	Auf endlose Bänder gegossene Azetylzelluloselösungen werden mit Fällungsflüssigkeiten in Berührung gebracht. Um einen durchscheinenden Film zu erhalten, befindet sich die Masse im Fällungsbade unter stetiger Spannung.
237 210	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Herstellung von gefärbten acidylierten Zellulosederivaten.	Zellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodukte werden in gefärbtem Zustande der Azidylierung unterworfen. Als Farbstoffe kommen z. B. Algol-, Indanthrenfarben, Schwefelfarbstoffe usw. in Betracht.
237 599	1907	Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Herstellung von künstl. Fäden und ähnlichen Gebilden, insbesondere von künstl Seide, aus Zelluloseazetat.	Eine Lösung von Zelluloseazetat in Ameisensäure wird in ein aus Wasser oder einer wässerigen Flüssigkeit bestehendes Fällbad gespritzt, aus dem der Faden in an sich bekannter Weise aufgenommen und dann weiter verarbeitet wird.
237 718	1907	Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Herstellung von Zelluloseazetatlösungen.	Als Lösungsmittel dient Ameisensäure für sich allein oder in Verbindung mit anderen Lösungsmitteln oder Zusätzen.
237 765	1909	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung von Zelluloseestern.	Ameisensäureester aus Zellulose und ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten werden erhalten, indem man die Reaktion bei Gegenwart von Sulforylchlorid mit oder ohne Zusatz von Zinkchlorid durchführt.
237 766	1909	„ „	Darstellung von Zelluloseestern.	Statt des Sulfurylchlorid nach D. R.-P. 237 765 dient Chlorsulfonsäure.
238 348	1909	Dr. A. Eichengrün	Verfahren zur Herstellung von zelluloidartigen Massen.	Geeignete Azetylzellulosen werden mit Gemischen solcher Flüssigkeiten, welche einzeln kein Lösungsmittel für die betr. Azetylzellulose sind, in Gegenwart von Kampher oder Kampferersatzmitteln behandelt (2 weitere Ansprüche).
239 701	1910	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Herstellung von plastischen Massen.	Warm bereitete Lösungen von Formylzellulose in Milchsäure erstarren beim Erkalten zu einer plastischen Masse.

Pat.-Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
240 188	1909	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Verfahren zum Schlichten oder Appretieren von Fäden, welche einen Ueberzug von Zelluloseester tragen.	Die Fäden werden mit einer Schicht- oder Appreturmasse behandelt, die auf die Ueberzugsschichten aufweichend, quellend oder lösend wirkende Mittel, z. B. Alkohol, Azeton, Essigäther, Azetylentetrachlorid, Azetin etc. enthalten.
240 751	1908	Dr. L. Lederer	Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden geeigneten Lösungen.	Als Lösungsmittel dient ein Gemisch von Azeton und Azetylentetrachlorid.
242 289	1910	Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H.	Abscheidung von Zelluloseester, insbesondere aus rohen Esterifizierungsgemischen.	
242 467	1908	L. Berend	Herstellung elastischer Massen aus Nitro- und Azetylzellulose.	

(Fortsetzung folgt.)

Die Herstellung wasserdichter und feuersicherer Stoffe durch Imprägnieren von Geweben.

I. Teil: Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch. (Fortsetzung.)

Paraffin, sog. Almadinagummi, Harzöl und Carnaubawachs und Kalziumkarbonat sind die Bestandteile der Masse zum Wasserdichtmachen von Textilstoffen aller Art gemäß dem österreich. Patent Nr. 21122 (Vincent Bryden Wright in Gresford, Walter Kegg Poulsom und William Macdonald Mackintosh in Liverpool, amerikanisches Patent Nr. 771257).

Paraffin gelöst in ätherischen Ölen benutzt E. V. Dickson zum Imprägnieren (französisches Patent Nr. 410749), worauf er die letzteren verdampft (franz. Patent Nr. 410749).

Tonerde und Paraffin verwenden Pierre Grenet und Antoine Bacheland in Saint Etienne (schweiz. Patent Nr. 24435, britisches Patent Nr. 13562/1901) zur Erzielung undurchlässiger Gewebe.

Paraffin im Gemisch mit einem ätherischen Öl (z. B. Wintergreenöl) bringt Charles C. Hoyt in Brookline auf die Gewebe (amerikanisches Patent Nr. 728234).

Ebenfalls Paraffin verwendet Charles Lichtenstadt in Chicago im Gemisch mit Petrolatum, Mirbanöl und Alcannarot (amerikanisches Patent Nr. 662695).

Paraffin und zwar im Gemisch mit Wachs, Harz, Leinöl und Talg wendet Thomas E. Kinnesy in Waverly (Ohio) an (amerikanisches Patent Nr. 785110).

Thiebaud Luthringer in Lyon taucht die Gewebe in Lösungen von Stearin, Paraffin u. dgl. in Schwefelkohlenstoff und unterwirft sie dann in einem geschlossenen Raum der Einwirkung eines kräftigen Kohlensäurestromes (amerikanisches Patent Nr. 757326).

Gemäß dem Verfahren der Patentschrift Nr. 110140 (Internat. Patentbureau Carl Fr. Reichelt in Berlin) schmilzt man Stearin, Palmitin, Harze, Fette, sowie deren Metallverbindungen, feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin u. dgl.), Wachse usw. einzeln oder in Mischungen und trägt sie mittels gravierter Walzen in feiner Verteilung unter Druck auf.

Ebenfalls geschmolzene Stoffe der genannten Art wendete Joseph Rudolf in Gera (Reuß) an, aber in Form einer mit Wasser hergestellten Emulsion (D. R.-Patent Nr. 112943, amerikanisches Patent Nr. 653701).

James Menzies in London taucht die Gewebe erst in eine Seifen-Wasserglas-Paraffinwachslösung und dann in eine Lösung von Aluminiumazetat (amerikanisches Patent Nr. 698688, britisch. Patent Nr. 12807/1902).

Zinkweiß, Wachs und Terpentin mischt in der Wärme Harold Dennet Heather in Auckland (Neuseeland) und erzielt so ein geeignetes Mittel zum Wasserdichtmachen von Geweben (amerikan. Patent Nr. 687685, britisches Patent Nr. 11265/1900).

Durch ein Bad aus Wachs schützt R. M. E. Phliponeau das betreffende Gewebe (französisches Patent Nr. 347416).

Gleichfalls Wachs, und zwar ein Gemisch mit gelber Seife, Tragasolgummi und Wasser wendet James Aitken Shepherd zum Imprägnieren der Stoffe an (britisches Patent Nr. 17057/1905).

Geschmolzenes Carnaubawachs dient nach der Erfindung der Firma C. J. G. Mönnig & Co. in Berlin zum Auflösen von Alaun mit oder ohne Zusatz von Ölen und Füllmitteln, um auf diese Weise eine Imprägniermasse für Gewebe zu erhalten (D. R.-Patent Nr. 167168, schweizerisches Patent Nr. 34748, französisches Patent Nr. 356927, amerikan. Patent Nr. 813218).

Julius Kaufmann in Berlin hat dieses Verfahren dahin weiter ausgebaut, daß er an Stelle des Carnaubawachses Wachse aller Art, Pech, Asphalt oder Harze zur Anwendung brachte (D. R.-Patent Nr. 187028).

4. Die Imprägnierung der Gewebe mit Zelluloid, Nitrozellulose oder Pyroxylin.

Mit Hilfe von flüssigem Zelluloid bezw. Zelluloidlösungen imprägnierten John James Mann in Paris (britisches Patent Nr. 877/1896), Frederick Weaver Oliver in London (britisches Patent Nr. 633/1897) und J. R. Blum (französisches Patent Nr. 392870) Gewebe und Garne.

Asbestgewebe oder -wolle wird nach der Erfindung der Firma The Publishing Advertising and Trading Syndicate Ltd. in London mit einer derart verdünnten Zelluloidlösung imprägniert, daß nach Verdunsten des Lösungsmittels die einzelnen Gewebefasern mit Zelluloid umhüllt



bleiben (D. R.-Patent Nr. 89843, schweizerisches Patent Nr. 13872).

Später brachte die genannte Firma das Zelluloid in der Weise auf die Stoffe, daß sie ein mit Zelluloid einseitig überzogenes Papier auf das Gewebe drückte und sodann mit Wasser das Papier entfernte (D. R.-Patent Nr. 93106, schweizerisches Patent Nr. 13700).

Weiterhin benutzte sie mehrere Zelluloidlösungen von abnehmender Konzentration zum Imprägnieren der Gewebe und gab event. den Lösungen einen wechselnden Ölgehalt, so daß die mittleren Schichten am ölreichsten, die (beiden) äußeren Schichten am ölärmsten sind (D. R.-Patent Nr. 112097).

Ein mit Zelluloid plattiertes Gewebe, das mehrere Schichten von Zelluloid, und zwar von nach innen zu abnehmender Dichte aufweist, bildet endlich den Gegenstand des der genannten Firma in der Schweiz erteilten Patentes Nr. 15442.

Eine die Gewebemaschen ausfüllende Füllmasse und einen Lacküberzug erhält man nach Jean Baptiste Germeuil Bonnaud in Ostende aus isländischem Moos, Rizinusöl, einer einen Zelluloidlack bildenden Lacksubstanz in Mischung mit Kopalharz enthaltendem Rizinusöl (D. R.-Patent Nr. 180489).

Nacheinander mit Öl und Nitrozellulose behandelt Salomon Bennett in Dalston die Stoffe (britisches Patent Nr. 12693/1896).

Nitrozelluloselösungen, bei denen als Lösungsmittel ein Methylalkohol, Methylazetat, Azeton, Dimethylazetat, Allylalkohol und empyreumatische Substanzen enthaltendes Holzdestillationsprodukt Verwendung gefunden hat, benutzen Daniel Manson Sutherland und William Mc. Laven in London zum Wasserdichtmachen von Geweben (brit. Patent Nr. 28613/1896).

Zwecks Erzielung geeigneter Imprägnierungsmittel löst Jasper Wetter in London die Nitrozellulose in Alkohol und setzt Alkalihydrat oder ein Metallsulfid hinzu (britisches Patent Nr. 17302/1897).

Walter Francis Reid und Edward John Vavasour Earle in London mischen die Nitrozelluloselösung mit Nitrolinolein oder Nitrorizinolein (brit. Patent Nr. 27013/1897).

In die Stoffe lagert Nitrozellulose oder eine andere Nitroverbindung, event. im Gemisch mit Paraffin, Mineralöl und Kalk Walter Francis Reid in Addlestone (Engld.) ein (schweizerisches Patent Nr. 28892).

Undurchdringliche Gewebe erhält The Vevril Company Limited in London durch Behandeln von Geweben mit Rizinus- oder Leinöl, Salpetersäure und Nitrozellulose in Azetonlösung (schweizerisches Patent Nr. 19684).

Nitrozellulose im Gemisch mit einem Zinnsalz und einer Kautschuklösung ist das Imprägniermittel, dessen sich William George Heys bedient (britisches Patent Nr. 16332/1900).

Mit einer öligen Flüssigkeit tränkt Salomon Benett in London das Fasermaterial und gibt ihm dann einen Überzug von Nitrozellulose (amerikanisches Patent Nr. 578714).

The Marsden Company in Philadelphia arbeitet zwischen die Fäden der Gewebe Nitrozellulose ein und bringt das Gut dann in eine die Nitrozellulose lösende, also Pyroxylin bildende Mischung ein, welch letzteres sich dann dem Innern der nebenliegenden Fäden des Gewebes mitteilt und sie wasserdicht macht bezw. wasserdicht miteinander verbindet (D. R.-Patent Nr. 103506).

Pyroxylin im Gemisch mit Rizinusöl und Chlorzink, Zinkchlorat, Zinkjodid, Quecksilberchlorid, Kaliumchlorat u. dgl. verwendet John H. Stevens (amerikanisches Patent Nr. 612066). Weiterhin mischte er das Pyroxylin mit einem nicht trocknenden Öl und dem Salze einer aromatischen Säure (Benzoësäure, Salizylsäure u. dgl.) [amerikanisches Patent Nr. 612067], oder einem Salz oder einer Verbindung des Phenols (amerikanisches Patent Nr. 612553), oder Kampfer und Naphthol (amerikanisches Patent Nr. 615319), oder Rizinusöl, β-Naphthol und Amylazetat (amerikan. Patent Nr. 622727).

Eine Lösung von Pyroxylin und Zinkweiß in Amylazetat wendet Eduard Adolph Closmann in Tegel b. Berlin an (amerikanisches Patent Nr. 861435).

Gemische von Glyzyl- oder Glyzerylestern ungesättigter Fettsäuren und Pyroxylin oder Nitrozellulose und eventuell Schwefel dienen Walter D. Field in Millburn (U. S. A.) zu dem beregten Zwecke (amerikanisches Patent Nr. 473306).

Um mit Lösungen von Nitrozellulose, Pyroxylin, Schießbaumwolle usw. und einem Öle wasserdicht gemachte Stoffe geschmeidig zu machen, empfiehlt Karl Bentinger in Mannheim, sie in getrocknetem Zustande mit heißem Öl unter Druck zu behandeln (D. R.-Patent Nr. 56516).

Plastische Massen, die gegen atmosphärische Einflüsse beständig und wasserdicht sind und sich daher zum Überziehen von Papier, Leder und Textilstoffen eignen, erhält man nach Joseph Sinclair Fairfax in London durch inniges Mischen geschwefelter Öle mit Pyroxylin oder löslicher Nitrozellulose und Amyl-, Propyl- oder Butylazetat oder Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander oder mit Petroleumnaphtha, ev. noch unter Zusatz von Farbmitteln und Kampfer (D. R.-Patent Nr. 61462).

Nach der Erfindung Frank Reddaways in Pendleton (Manchester) tränkt man die event. vorher bedruckten Stoffe zunächst mit Petroleumrückständen mit oder ohne Zusatz von Erdwachs oder dgl. und überzieht sie dann mit dichtendem Firnis (Lösung von Kautschuk in Leinöl) [D. R.-Patent Nr. 67962]).

Das Imprägnierbad für Gewebe nach Seymour Hermann in New-York besteht aus Zapotagummi, konz. Amylazetat, Terpentin, einem nicht trocknenden Öl, Ölsäure und Amylazetat-Kollodium (amerikan. Patent Nr. 855708).

5. Das Imprägnieren der Gewebe mit Leim, Eiweiß oder Kasein.

Filz, wollene oder halbwollene Gewebe werden nach dem Vorschlage Christoph Muratoris und Arséne Landrys in Paris dadurch verstärkt und wasserdicht gemacht, daß man sie mit einer Lösung von 100 Teilen Alaunkali, 100 Teilen tierischem oder pflanzlichem Leim, 5 Teilen Tannin und 2 Teilen kieselsaurem Natron imprägniert (D. R.-Patent Nr. 7111).

Leim- und Gelatinesubstanzen macht auf den damit behandelten Geweben, Fasern und Papier die Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) in Berlin durch Einwirkung von

Formaldehyd unlöslich (D. R.-Patent Nr. 88114, österr. Patent Nr. 1470).

In gleicher Weise gehen August Zimmermann in London (britisches Patent Nr. 4697/1894) und Thomas Benjamin Powell in London (britisches Patent Nr. 29842/1897) vor.

Den Formaldehyd ersetzte die vorgenannte Firma sodann durch andere Aldehyde, im besonderen Azetaldehyd und Akrolein (D. R.-Patent Nr. 117460).

Aus mehreren Lagen wasserunlösliche Schichten tragender Papier- und Gewebebahnen, von deren Schichten je die erste aus in Wasser unlöslichem Leim mit einem Mittel zum Geschmeidigmachen (Glyzerin, Sirup, Melasse, Fett, Öl, Kautschuk, Ölkautschuk u. dgl.), die zweite aus Firnis besteht, ist der wasserdichte Stoff nach Eugen Hornung und Rudolf Liebl in Wien zusammengesetzt (schweizerisches Patent Nr. 8529, britisches Patent Nr. 8648/1894). Ferner haben die genannten Erfinder auch einen derartigen Stoff aus einer Gewebelage, einer Schicht unlöslichen Leimes und einer Schicht Firnis hergestellt (schweizerisches Patent Nr. 8530).

Mit zwei wasserundurchlässigen Überzügen versieht August Hansel in Leisnitz bei Leobschütz (Schles.) die Gewebe. Zur Herstellung des ersten dient eine Lösung von Leim oder dgl., der event. nach Zusatz von wolframsaurem Natron mit Gerbsäure als zähe wasserunlösliche Masse ausgefällt wird. Letztere wird vor ihrem Erstarren mit Glyzerin, Syrup, Melasse, Fetten oder Ölen gut gemischt und dann auf die Gewebe aufgetragen. Zum Schluß gibt man einen Überzug von Firnis oder Lack (D. R.-Patent Nr. 78918). Später verwendete Hansel zum Fällen des Leimes aus der wolframsauren Lösung Alaun, essigsaure Tonerde oder Salzsäure und setzte ihm alsdann Kautschuk, Guttapercha, bezw. deren Surrogate oder Ölkautschuk zu, wodurch der zweite Anstrich event. entbehrlich wird (D. R.-Patent Nr. 80231, britisches Patent Nr. 29635/1897).

Chromgelatine oder dgl., event. unter gleichzeitiger Benutzung von Leinöl oder Fettfirnis, benützt J. Badon in Brüssel (D. R.-Patent Nr. 91706) zur Herstellung biegsamer, durchsichtiger und für Wasser undurchlässiger Stoffe für Vorhänge, Rouleaux, Schirme u. dgl.

Gleichfalls (unlöslich gemachte) Gelatine verwendet Tugot (französ. Patent Nr. 328070) zu dem beregten Zweck.

Ebenso geht M. Garin vor (französisches Patent Nr. 333298).

Gelatine, Leim, Dextrin, Zucker und Bichromat oder Formaldehyd wendet M. J. Ch. F. R. Lainville (französisches Patent Nr. 398502) an. Analog ist das Verfahren von Ch. H. Courmont (französ. Patent Nr. 410230).

Wasserundurchlässige Schweißblätter aus Gewebe stellte Dr. Wilhelm Braun in Feuerbach bei Stuttgart dadurch her, daß er die Stoffe mit Gelatinelösung, alkoholischer Bienenwachslösung und Glyzerin imprägnierte und dann oder vorher mit einem Härtungsmittel (Bichromat, Formaldehyd oder dgl.) behandelte (D. R.-Patent Nr. 207759).

Gelatine (Leim), Aluminiumhydrat oder Azetat, Essigsäure, Glyzerin, Kampfer; Ceresin, Paraffin, Stearin, Harz oder Gummi arabicum; Terpentin; Alkohol; Kaliumbichromat oder Formaldehyd sind die Substanzen, mit denen Pomortzeff (französisches Patent Nr. 356497, britisches Patent Nr. 15518/1905) Gewebe undurchdringbar macht.

Aus den jodhaltigen, Kelp genannten Meerespflanzen extrahiert Sydney Pitt in Sutton die gelatineartige Fucose für Imprägnierungszwecke in der Weise, daß er die Pflanzen in angesäuertem Wasser zerreibt und dann bei 2—4 Atm. Druck der Einwirkung von Wasserdampf unterwirft (britisches Patent Nr. 20356/1898).

Gluten im Gemisch mit Glyzerin benützt William Paintner in Baltimore zum Wasserdichtmachen der Gewebe (amerikan. Patent Nr. 671228).

Unverwesbar und geruchlos sind die nach dem Verfahren des D. R.-Patentes Nr. 86705 (Ignaz Breitenfeld in Budapest) mit einem Eiweißstoff, einer Ferrozyanverbindung oder mit Tannin oder dgl. und einer Kupferoxydammoniaklösung wasserdicht gemachten Gewebe.

Gewebe aus hydratisierter Zellulose versieht Hill mit einem Eiweißüberzug und macht letzteren in geeigneter Weise unlöslich (französisch. Patent Nr. 320614).

Kasein (in Lösung) soll bei nachfolgender Behandlung mit Formaldehyd geeignet sein, Gewebe wasserundurchdringlich zu machen (Dr. Adolf Scheufelen in Oberlenningen, britisches Patent Nr. 11795/1897, und John Ebenezer Bonsfield in Finsbury, britisches Patent Nr. 1160/1901).

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Berichte aus der Kautschukliteratur.
Bearbeitet von Dr. H. Loewen in Berlin.

Pearson, Henry C.: Britisch Guiana und Kautschuk. (Ind. Rub. World. **44**, 399.)
Reisebrief. L.

Wichs, Joseph T.: Nicht-Räuchern von Plantagenkautschuk. (Ind. Rub. World. **44**, 413.)
Verfasser erklärt nicht geräucherten, lufttrockenen Plantagenkautschuk für besser als geräucherten. (Ohne indes Beweise für diese Behauptung zu geben.) — Anm. d. Herausg. d. I. R. W.) L.

Akkordarbeit und Dividendenzahlung in Gummifabriken. (By a Practical Mon.) (Ind. Rub. World **44**, 417.) L.

Pearson, Henry C.: Brasiliens bevorzugte Stellung für Kautschuk. (Ind. Rub. World **45**, 12.) L.

Harvey, J. C.: Eine Mexikanische Art. Castilloa zu zapfen (Ind. Rub. World **45**, 63.) L.

Synthetische Möglichkeiten. (By a Practical Mon.) Ind. Rub. World **45**, 74.)
Der Verfasser behandelt nicht das Thema der Ueberschrift selbst, sondern gibt nur einen kurzen Ueberblick über den Stand der Rohgummieinfuhr und der Regeneration. Der Leser kann aus diesem den Schluß ziehen, daß der Verfasser die Aussichten des synthetischen Kautschuks als nicht sehr groß betrachtet. L.

Hoffmann, Ing. P.: Schlauchpresse. (Gi.-Ztg. **26**, 9, 46, 85.)
Die Arbeit setzt sich aus illustrierten Beschreibungen einer großen Reihe von Konstruktionen zusammen, die sich der auszugsweisen Wiedergabe entziehen. L.

Breuil, Pierre: Die Maschinen für die Kautschukfabrikation. (Le C. et la G.-P. **1901**. 5579.)
(Fortsetzung.) Lösemaschinen, Knetmaschinen, Filterpressen. L.

Dubosc, André: Das Monopol des Djelutong. (Le C. et la G.-P. **1911**. 5587.) L.

Vernet, G: Hevea Brasiliensis. Ueber die Zubereitung und den industriellen Wert der verschiedenen Rohkautschuksorten. (Le C. et la G.-P. **1911**. 5591.)
Fortsetzung des dritten Kapitels: Verluste, Veränderungen und Modifikationen des Heveakautschuks. — Vom Baum bis zur Koagulation. L.



Bret, M.: Die Hevea an der Elfenbeinküste. (Le C. et la G.-P. **1911**, 5596, 5669, 5815.) L.

Le Cointe, Paul: Der Amazonas-Kautschuk und sein asiatischer Konkurrent. (Le C. et la G.-P. **1911**, 5604, 5677. L.

Waters, C E. und Tuttle, J. B: Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschuk. (Ind. Rub. Journ. **42**, 1147.)

Als beste Methode zur Schwefelbestimmung erscheint den Autoren der Aufschluß durch mit Brom gesättigte Salpetersäure. Auf das analytische Zahlenmaterial aus 32 Versuchsreihen kann hier nur hingewiesen werden. L.

Frank, Dr. Fritz: Ueber Plantagenkautschuk und die Einzelbedingungen, welche für dessen technische Verwendbarkeit von Bedeutung sind, unter spez. Berücksichtigung von Manihot und Kickxia. (Vortrag auf dem Internationalen Kautschuk-Kongreß, London.) Gi.-Ztg. **26**, 160.) L.

Mackie, H. G.: Kongo-Kautschuk-Industrie. (Ind. Rub. Journ. **42**, 1190.) L.

Kautschuk-Marktbericht der Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien. Chemisches Laboratorium für Handel und Industrie. Dr. Rob. Henriques Nachf. (Gi.-Ztg. **26**, 204.) L.

Kippenberger, Prof. Dr. C.: Ueber Kautschuk- und Guttapercha-Ersatzmassen. (Z. f. ang. Chem. **24**, 2099.)

Verfasser bespricht zunächst eine plastische Masse, die er selbst aus Gelatine (oder Leim und dergl.) mit Glyzerin und Chromsäure oder Formaldehyd erhalten hat. Brauchbar erwiesen sich solche Produkte erst, wenn ihnen außer den genannten Produkten Adiodon, oder Harze, Kolophonium etc. zugesetzt war. Die Massen sollen als Füllung von Fahrradschläuchen dienen. — Es folgen kurze Besprechungen anderer Patente und Verfahren zur Erzielung von Kautschukersatzmitteln (Faktisse etc.), Allen derartigen Produkten stellt der Verfasser das Zeugnis aus: „Nur einige wenige Industrien werden sich solcher Massen dauernd bedienen; jedoch mit Rücksicht auf die wenn auch langsam eintretende Angriffsfähigkeit für Wasser, auch infolge von Minderwertigkeit in bezug auf Zugfestigkeit, werden diese Ersatzmassen mit dem Kautschuk und mit der Guttapercha niemals ernstlich in Konkurrenz treten können." L.

Fleury, R de: Die Gewinne aus der Kautschukfabrikation. (Le C. et la G.-P. **1911**, 5659.) Schluß.

Kaufmännische Studie. Der dritte Teil behandelt die Gewinne selbst. L.

Vernet, G.: Hevea Brasiliens. (Le C. et la G.-P. **1911**, 5685, 5812.)

Viertes Kapitel: Verluste, Veränderungen und Modifikationen am Hevea-Kautschuk während der Koagulation. L.

Raybaud, L.: Einfluß der ultravioletten Strahlen auf Kautschuk. (Le C. et la G.-P. **1911**, 5736.)

Versuche mit der Quarz-Quecksilberlampe bestätigen den ungünstigen Einfluß der ultravioletten Strahlen auf Kautschuk. Gelb und Rot erweisen sich als beste Schutzfarben gegen diese Wirkung. L.

Seidl, Eugen: Einiges über Faktis. (Gi.-Ztg. **26**, 244.)

Auszugsweise Wiedergabe aus dem „Jahrbuch der Kautschuk-Industrie". (Beilage zum „Gummikalender", Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin.) L.

Croßley, Watson: Die Adsorption von Säuren durch die Kolloide von dialysiertem Hevea-Latex. (Ind. Rub. Journ. **42**, 1293, 1341.)

Für den vorliegenden Fall wird der Begriff „Adsorption" folgendermaßen erklärt: Eine kolloidale Lösung besteht aus zwei Phasen: dem flüssigen, kontinuierlichen Dispersionsmittel und der darin suspendierten dispersen Phase. Fügt man zu einem solchen System eine dritte Substanz, so wird sie (in gewissen Fällen) an der dispersen Phase konzentriert, verdichtet. Diese Erscheinung wird als Adsorption bezeichnet. — Es sollte nun beobachtet werden, ob ein derartiger Vorgang bei der Behandlung von dialysiertem Latex mit Säuren eintritt. Auf die experimentellen Angaben und die zahlenmäßigen Resultate sei nur verwiesen. Es kann aus ihnen der Schluß gezogen werden, daß die Kolloide des Hevea-Latex in der Tat Säuren aufnehmen; diese Reaktion scheint physikalischer Natur zu sein. Die Menge der gebundenen Säure hängt bis zu einem gewissen Maximum von ihrer Konzentration ab; über dieses hinaus findet auch bei steigendem Säuregehalt keine erhöhte Adsorption statt. Die adsorbierte Säure wird sehr fest gehalten und beeinflußt möglicherweise die Eigenschaften des fertigen Kautschuks. L.

Marckwald, Dr. Eduard: Stand und Aussichten des Kautschuk Plantagenbaues in Deutsch-Ostafrika. Reiseeindrücke. (Gi-Ztg. **26**, 282, 318, 369, 406.)

Als die Kautschukpflanze, deren Anbau in Ostafrika allein zu empfehlen ist, wird Manihot Glaziovii bezeichnet. Den wesentlichen Inhalt der Aufsätze bildet darum die Besprechung der Aussaat, Pflanzung nnd Anzapfung dieses Baumes, des Koagulierens, Sammelns und Aufbereitens des Kautschuks. Den Abschluß bildet eine Betrachtung der wirtscharflichen Bedingungen. L.

Einheitliche Methoden zur Prüfung von Gummiwaren. (Gi.-Ztg. **26**, 320.)

Wiedergabe eines Rundschreibens des kgl. Material-Prüfungsamt zu Groß-Lichterfelde an die deutsche Kautschuk-Industrie. Es enthält I. den Versuchsplan zu den in Aussicht genommenen (mechanischen) Prüfungen, II. eine kurze Angabe über die Masse des benötigten Probematerials und III. einen Fragebogen an die Fabriken über ihre Produkte sowie ihre Bereitwilligkeit, Proben davon zur Untersuchung zur Verfügung zu stellen, event. unter Angabe des verwendeten Rohgummis. L.

Schidrowitz, Philipp: Die Zukunft des Jelutong. (Ind. Rub. World. **45**, 109.) L.

Morse, William M.: „Berbo Prieto", ein neuer Gutta-Gummi. (Ind. Rub. World. **45**, 111.) L.

Hunicke, F. H.: Afrikanischer Gras-Kautschuk. (Ind. Rub. World **45**, 113.) L.

Die Fabrikation von Kautschukwaren. (Anonym.) (Ind. Rub. Journ. **42**, 1331, 1401, 1435, 1493.)

Besprechung der gesamten Fabrikation in einzelnen Kapiteln: Anlage der Fabrik im Ganzen und in Einzelheiten, Maschinen und Ausrüstung zum Waschen und Trocknen des Kautschuks, Lagerräume. (Fortsetzung folgt.) L.

Hübener, Gerhard: Ueber Bestimmung des Gesamtschwefels im vulkanisierten Kautschuk. (Gi.-Ztg. **26**, 410.)

E. Waters und B. Tuttle hatten im Ind. Rub. Journ. **42**, S. 1147 Methoden der Bestimmung des Gesamtschwefels besprochen und dabei auch eine Methode von Hübener für Hartkautschuk angeführt, die sich bei ihrer Prüfung nicht bewährt hat. Verfasser erklärt dieses Ergebnis einfach damit, daß er sein Verfahren gar nicht für den fraglichen Zweck (Bestimmung des Gesamtschwefels), sondern zur Bestimmung des Vulkanisationsschwefels ausgearbeitet hat. Die Kritik von W. und T. wird demnach natürlich hinfällig. L.

Fleury, R. de: Der Kautschuk und der kolloidale Zustand der Materie. (Le C. et la G.-P. **1911**, 5747.)

Die Arbeit ist eine kurze populäre Einführung in die allgemeine und in die Kolloid-Chemie mit einigen Hinweisen auf die Probleme des Kautschuks. L.

Dubosc, A.: Die Harze des Djelutong-Kautschuks. (Le C. et la G.-P. **1911**, 5754.)

Es hat sich gezeigt, daß das Harz des Djelutong aus zwei Bestandteilen sich zusammensetzt, einem Harz α, das mit Azeton, und einem Harz β, das mit Aether extrahierbar ist. In ihrer Zusammensetzung sind sie ebenso wie im physikalischen und chemischen Verhalten einander sehr ähnlich. (Tabellarische Uebersicht im Original.) Wesentlich verschieden sind Schmelzpunkt (α: 80°–82°; β: 105°) und Siedepunkt (α: 195°—200°; β: 280°–290°) der Substanzen. Aus den Analysenzahlen C = 84%, H = 12%, O = 4% leitet der Verfasser als wahrscheinlich die Formel $C_{30}H_{44}OH$ (?) ab. (Es müßte mindestens H_{48} oder H_{46} heißen!) (Gesetz der paaren Atomzahlen.) (Anm. des Ref.) Ihre Unverseifbarkeit und leichte Veresterung mit organischen Säuren läßt die Harze als ungesättigte sekundäre (? d. Ref.) Alkohole erscheinen. L.

Jumelle, Henri: Die Zubereitung des Plantagenkautschuks. (Le C. et la G.-P. **1911**, 5790.) L.

Bret, M.: Praktischer Versuch über die Pflanzung von „Hevea brasiliensis in Dabon". (Le C. et la G.-P. **1911**, 5819.) L.

A. Jaeckel: Die Verarbeitung des Zelluloids. (Die Zelluloid-Industrie).

VIII. Poliererei. Die Einrichtung der Polierstube ist kaum verschieden von der Schleiferei; auch die nötigen Scheiben stellt man sich auf die gleiche Weise her, nur benutzt man zu diesen Scheiben nicht Leinen, sondern Flanell oder andere wollene Stoffe. Unter der Scheibe sind Holz- oder Blechkästen aufgestellt, welche die beim Polieren sich von den Scheiben lösenden Fasern, Staubteilchen und dergleichen aufsaugen sollen. Um das Material zu polieren, stellte man sich früher aus Tripel- oder Polierschiefer oder Wiener Kalk das nötige Poliermittel selbst her, während man heute dazu die fertig zu beziehenden Poliersteine benutzt. Die Scheibe soll mit dem Stein nur leicht eingerieben werden, indem man die Breitseite der ersteren einmal über diesen laufen läßt; nach einiger Zeit, wenn die Scheibe sich trocken anfühlt, reibt man sie von neuem ein. Beim Polieren (wie beim Schleifen) muß der Arbeiter den Gegenstand hin- und herbewegen, damit er denselben nicht auf der einen Seite zu stark angreift und auf der andern dafür gar nicht. — Für bessere und feinere Artikel nimmt man zum Nachpolieren eine ganz saubere Scheibe, aus weißem Flanell oder weißwollenen Stoffen hergestellt; man poliert damit auf Hochglanz, wobei alle noch von der ersten Politur anhaftenden Fetteilchen entfernt werden.

IX. Bemalen, Färben, Bedrucken. Spielwaren, Nippesfiguren etc. werden öfters bemalt, aber nicht künstlerisch, was zu bedauern ist. Man verwendet hauptsächlich in Spiritus gelöste Anilinfarben, die mittelst Pinsel aufgetragen und zum Schluß mit Lack überzogen werden. Soll das Bild weiß oder bunt auf dunklem Hintergrund erscheinen, so malt man das letztere zuerst mit Lack vor, läßt diesen trocknen und färbt den Gegenstand durch Eintauchen oder Ueberstreichen; darauf reibt man den Lack mit Spiritus wieder ab und hat nun das weiße Bild, das man je nach Wunsch ausmalen kann. Soll das Bild weiß bleiben, so kratzt man vor dem Färben des Materials die Konturen, beispielsweise Augen, Falten des Gewandes usw. in den Lack; in die so entstandenen Lücken dringt dann die Farbe ebenfalls ein und auf der weißen Fläche treten diese Stellen farbig hervor. — Sehr hübsche Wirkungen lassen sich auch durch Ausmalen der Bilder mit Emaillefarben erzielen, die man auch mit Lack überzieht. — Gepreßte Verzierungen, Gravierungen, Ziselierungen etc, lassen sich durch nachträgliches Ausmalen wirkungs-

[1]) Siehe I, S. 453.



voller gestalten; die Konturen kann man hiebei noch durch Ausreiben oder Ausmalen mit Gold- oder anderer Bronze verstärken und hervortreten lassen; die Bronze ist in Dextrin oder Gummiarabikum angerührt, event. unter Zusatz von Azeton. — Als Hilfsmittel für die Malerei ist noch die Drehscheibe und die Drehbank zn erwähnen, auf welchen sich Bälle etc. sehr leicht durch Ringeln bemalen lassen. Durch Bespritzen mittelst Zerstäubers oder Anblasen mit einem vorn in einer nadelförmigen Spitze auslaufenden Glasrohr erhält man gesprenkelte Muster, event. in verschiedenen Farben. — Zum Färben benutzt man ebenfalls Anilinfarben, in Spiritus gelöst; man taucht entweder den Gegenstand in die Farbe und läßt ihn längere oder kürzere Zeit darin hängen, oder man überzieht ihn mittelst Pinsel, letzteres immer, wenn die Färbungen heller oder dunkler verlaufen sollen. Durch Abschleifen oder stärkeres Andrücken beim Polieren lassen sich auch hellere und dunklere Stellen hervorrufen; Imitation von Elfenbein oder Nilpferdzahn kann man z. B. so bewirken, daß man den Gegenstand entsprechend braun färbt und dann die helleren Stellen erzeugt. Soll ein Teil der Fläche weiß bleiben, so überzieht man diese vor dem Tauchen mit Lack, den man dann später wieder mit Spiritus abwäscht. Gestreifte Muster stellt man her, indem man den Gegenstand an dem einen Ende mit der flüssigen Farbe betupft oder bestreicht und dann schnell in Spiritus taucht; hiedurch verläuft die Farbe streifenmäßig nach unten und zwar in langsamer Abtönung von dunkel zu hell. Schildpatt und ähnliche gefleckte Muster erzielt man, wenn man den Gegenstand mit Oel ungleichmäßig betupft und dann in Farbe taucht; ist die Farbe trocken, so wird das Oel wieder abgerieben, das Material hat dann nur an den Stellen Farbe angenommen, wo kein Oel vorhanden war. Andere Färbungen, z. B. Holzimitationen und dergl., kann man durch Bemalen oder Ueberstreichen herstellen.

Bedrücken, z. B. Golddruck, bewirkt man in folgender Weise: Der Gegenstand wird an der zu prägenden Stelle mit einem in Spiritus getauchten, aber fast trockenen Lappen abgerieben und die Stelle dann mit pulverisiertem Eiweiß betupft; event. kann man auch nur mit Wasser verdünntes und gequirltes Eiweiß (nach Entfernen des Schaumes) anwenden. Dann legt man den zurechtgeschnittenen Streifen des Blattgoldes auf und preßt nun auf ca. 40° den erwärmten, am besten am Preßkopf angebrachten — hochglanzpolierten — Stempel mit leichtem Druck ein; nach Abreiben des überflüssigen Goldes müssen sich blasenfreie Prägungen zeigen. — Für das farbige Bedrucken kommt das gewöhnliche Druckverfahren in Anwendung; die Farbe soll sich mit dem Material innig verbinden, nicht abgreifen und beim Druck nicht zerfließen; am besten verwendet man gewöhnliche Druckfarben, denen man Azeton beimischt oder in Essigsäure gelöste Farben. Beim Drucken kommt es vor allem darauf an, daß mit möglichst wenig Farbe gearbeitet wird, damit diese sich nicht verquetscht und verschmiert und der ganze Gegenstand dadurch unsauber wird; event. reibt man den Druck noch mit Talkum ab.

X. Massive Pressungen. Von dem zu fertigenden Gegenstand wird zunächst ein genaues Modell in Holz oder Modelierwachs und danach eine Gipsform hergestellt, die wiederum als Modell für die eigentliche Preßform dient. Bei den mehrteiligen, aus Ober- und Unterstempel bestehenden Formen müssen beide Teile sehr exakt gearbeitet sein und genau aufeinander passen; man halbiert das Wachs- oder Holzmodell genau in der Mitte und fertigt beide Teile der Gipsform besonders an. Bei den einteiligen Formen fällt das Verpassen fort, man benützt hier als Oberstempel eine gerade abgerichtete, am besten polierte Stahl- oder Messingplatte. Nach den Gipsmodellen werden die eigentlichen Preßformen hergestellt, aus Rotguß, Messing, Stahl etc. etc.; Holz ist nicht dazu geeignet, da sich dasselbe beim Erwärmen verzieht, reißt und sich schnell abnutzt. Die Gußform muß gesäubert und dann nachgearbeitet werden; gleichzeitig werden die Ränder um das Modell in der Form so scharf aufeinandergehend ausgearbeitet, daß das Material an diesen Stellen so dünn gedrückt wird, das es fast von dem Gegenstand abgequetscht wird; auch die Ränder an den durchbrochenen Stellen werden in dieser Weise bearbeitet. Beim Ausprobieren der Form ist möglichst gleich auch das zur Herstellung des anzufertigenden Gegenstandes benötigte Materialquantum festzustellen; ein Zuviel schafft meist verquetschte Pressungen und zuviel Abfall, ein Zuwenig liefert schlechte und fehlerhafte Pressungen. Vor dem Pressen dem Material schon durch Ausstanzen oder Aussägen die äußere Form des Gegenstandes zu geben, ist absolut unnötig. Form und Material müssen beim Pressen sauber sein, da sich alle Schmutzteile mit in das Zelluloid hineinpressen und dann weder durch Polieren noch durch Schleifen fortzubringen sind. Zum Pressen selbst wird die Form, also sowohl Ober- wie Unterstempel — und bei einteiligen Formen auch die Druckplatte — erwärmt und das Material auf der Wärmeplatte oder in kochendem Wasser erweicht; im ersteren Falle erwärmt man zwischen zwei Flanell- oder Barchentlappen, beim Kochen (für stärkeres Material vorzuziehen) ist vor dem Pressen zu trocknen. Die Erwärmung muß vollständig, die Erweichung in allen Teilen gleichmäßig sein, ehe die Pressung vor sich gehen kann; auch die Form muß genügend heiß sein. Ist das Material in die Form gelegt, so wird letztere unter der Presse dem Druck ausgesetzt; man benutzt am besten Schlagradpressen, bei welchen man den Druck gleichmäßiger kontrollieren kann. Man läßt die Form einige Zeit unter Druck stehen, wobei dieselbe gleichzeitig durch die Presse abgekühlt wird; dann wird die Form hervorgenommen und vollständig gekühlt; nach Herausnehmen der fertigen Pressung wird die Form sofort mit Seifenwasser gereinigt und ist dann wieder gebrauchsfertig. Die Pressungen wandern in die übrigen Abteilungen, zum Ausgraten, Schleifen, Polieren usw. -s.

A. Jaeckel, Zelluloid-Abfall. (Die Zelluloid-Industrie).

Zur Vermeidung unnötigen Abfalls muß schon bei der Anfertigung der Formen resp. der Modelle dazu (zum Blasen, Pressen, Biegen oder irgend einem andern Fabrikationszweig) genau alles berechnet werden, um nicht mehr Material als unbedingt nötig zur Herstellung des betreffenden Gegenstandes zu verbrauchen. Immerhin ist Abfall bei keinem Fabrikationszweige ganz zu vermeiden; der Abfall ist je nach den Arbeitsbedingungen verschieden. Beim Zuschneiden mittelst Säge erhalten wir Sägespäne und größere oder kleinere Stückchen Abfall, beim Drehen oder Drechseln Drehspäne, beim Hobeln Hobelspäne, beim Fräsen den Sägespänen ähnliche Frässpäne; auch beim Ausstanzen, Ausbrechen usw. bleiben Reste übrig, ferner beim Pressen, Blasen, Ziehen, Aufziehen, Biegen etc. etc. Der Abfall ist verschieden von dem Rohmaterial, aber auch je nach Fabrikationszweig anders geartet; es sind deshalb die verschiedenen Abfallsorten getrennt zu halten, gesondert zu behandeln und aufzubewahren; auch nach der Farbe ist sorgfältig zu sortieren und transparentes, weißes, schwarzes, einfarbig buntes und gemischtfarbiges Zelluloid auseinander zu halten. Zum Aufbewahren verwendet man am besten gut schließende Kästen aus Eisenblech.

Verwendung des Abfalles. 1. Für Lösung, die ein vorzügliches Klebe- und Bindemittel bildet; man verwendet am besten transparente Dreh-, Hobel- und Sägespäne (da diese eine saubere, weiße, breiige Masse liefern) und füllt eine gut verschließbare Glasflasche zur Hälfte mit Abfällen, dann gießt man bis zum Rande Azeton darüber; die Flasche wird luftdicht verschlossen und geschüttelt, dann stehen gelassen. 2. Umarbeitung auf Stäbe, Röhren oder Platten. Der Abfall wird mit etwas Azeton erweicht und kommt dann in den Einfülltrichter einer Maschine, an deren anderem Ende sich ein aufschraubbares Mundstück befindet; eine Schnecke zerschneidet und zerkleinert das Material, welches als kompakte Masse aus dem Mundstück der Metallröhre wieder herauskommt; Abfall muß fortwährend nachgefüllt werden. Man kann auch den erweichten Abfall tüchtig kneten und dann unter der Schlagradpresse oder hydraulischen Presse zu einer kompakten Masse zusammenpressen. Diese Umarbeitung in den Zelluloidwarenfabriken ist nicht sehr praktisch, besser erfolgt das Umarbeiten zu Rohstoff in den Rohzelluloidfabriken, die besser eingerichtet sind. 3. Für Lackfabrikation. Zelluloidlack (sog. Zaponlack) wird zu den verschiedensten Zwecken benutzt; zur Herstellung von Tauchzaponlacken wird namentlich das sich rasch verflüchtigende Azeton, zu Lacken, die mittelst Pinsel aufgetragen werden, dagegen Amylazetat verwendet. Zur Erzeugung der Lacke muß ganz sauberes und reines Material verwendet werden; die Rohstoffe werden miteinander gemischt und so lange gerührt (event. unter Anwendung von Wärme), bis sie aufgelöst sind; in größeren Lackfabriken benützt man besondere Rührwerke.

Bücher-Besprechungen.

Die Kohlenglühfäden für elektrische Glühlampen, ihre Herstellung, Prüfung und Berechnung von **Heinrich Weber**, Elektrochemiker. — 176 S. mit 102 Abb. — Verlag von Dr. Max Jänecke in Hannover. 1907. — Preis geb. Mk. 6.20.

Während die Verwendung von Kunstseide zur Herstellung von Glühkörpern für Gasglühlicht erst neuerdings einen großen Aufschwung genommen hat, benützt man chemisch präparierte Zellulose schon recht lange zur Fabrikation von Kohlenglühfäden für elektrische Glühlampen. Nachdem im Jahre 1880 Swan die Verwendung von — durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure — pergamentierten Baumwollfäden sich hatte patentieren lassen, und Crookes im Jahre 1881 Lösungen von Baumwolle in Kupferoxydammoniak vorgeschlagen hatte, empfahl Robertson die Herstellung von Glühfäden aus den gallertartigen Massen, welche beim Lösen von reiner Baumwolle in Chlorzinklauge entstehen; Weston verwandte zuerst (1883) Lösungen von Kollodiumwolle in Aether-Alkohol. Den Ausgangspunkt der noch heute üblichen Fabrikationsmethode bildet das Verfahren von J. W. Swan in Bromley (England), Fäden aus Lösungen von Kollodiumwolle in Eisessig durch Spritzen oder Pressen herzustellen (D. R.-P. 30291 vom 4. V. 84). Ein dem ersten Swanschen Verfahren ähnliches Verfahren (Einwirkung von Schwefelsäure auf Watte) wurde längere Zeit bei Siemens & Halske praktisch ausgeführt. — Verfasser bespricht in seinem Buche (nach ausführlicher Schilderung des historischen Entwicklungsganges) sehr eingehend das Eisessigkollodium- oder Nitrozelluloseverfahren, zunächst die Rohmaterialien, dann die Herstellung und Eigenschaften der Spritzmasse, das Filtrieren der gelösten Masse, endlich die Untersuchung der Masse; etwas kürzer werden das Chlorzinkverfahren, sowie das Kupferoxydammoniakverfahren beschrieben, das letztere ist wohl auch nicht zur praktischen Anwendung gelangt. — Sehr genau schildert dann Weber auf Grund umfangreicher praktischer Erfahrung das Spritzen oder Pressen der Fäden; die wichtigste Arbeit (neben der Herstellung guter Massen) ist ja die Erzielung absolut gleicher Fäden. Die Herstellung

der Düsen, die Preßapparate, die Spritz- oder Fädensammelgefäße, die rotierenden Spritzgefäße werden gründlich und an Hand zahlreicher Abbildungen abgehandelt; daran schließt sich ein Abschnitt über das Spritzen der hohlen, runden Fäden. Unsere Leser werden auch die folgenden Abschnitte: Das Waschen der Fäden (Nitrozellulose-, Chlorzink-, Kupferoxydammoniakfäden), das Denitrieren oder Reduzieren der Nitrozellulosefäden, das Aufwickeln und Trocknen der Fäden besonders interessieren, zumal durch detaillierte Angaben und gute Abbildungen viel präzises Material beigebracht ist. — Es folgen das Abschneiden und Messen der Fäden, dann das Biegen und Vorbereiten der Fäden zum Karbonisieren, hierauf wird der Glühprozess oder das Karbonisieren der Fäden eingehend behandelt. Nach einer Besprechung der Berechnung der Kohlen schließt das Buch mit einem umfangreichen Abschnitt über das Präparieren der Kohlen, welcher die Vorgänge während des Präparierens, die geschichtliche Entwicklung desselben, das moderne Präparierverfahren und die Kontrolle des Widerstandes der präparierten Fäden enthält.

Das Buch ist für den Glühlampentechniker sehr wertvoll, da es ein sonst in der Literatur vernachlässigtes Gebiet behandelt; allerdings sind jetzt die Kohlenfadenlampen fast ganz durch die Metallfadenlampen verdrängt, so daß der anfangs in Aussicht genommene Interessentenkreis nicht mehr sehr groß ist. Dafür dürften aber sehr viele andere Kreise aus der Weberschen Arbeit reiche Anregung und Belehrung schöpfen und sei daher das Buch unsern Lesern wärmstens empfohlen. -s.

Die elektrischen Kohlenglühfadenlampen, ihre Herstellung und Prüfung von **Heinrich Weber,** Elektrotechniker. — 260 S. mit 166 Abb. — Verlag von Dr. Max Jänecke in Hannover 1908. — Preis geb. Mk. 9.—

Das vorliegende Buch soll die notwendige Ergänzung zu dem oben besprochenen: „Die Kohlenglühfäden" bilden, es soll in übersichtlicher Weise schildern, wie der vorbereitete Kohlenfaden als Glühkörper in der bekannten Glühbirne angeordnet wird und hierauf nach weiteren verschiedenen Prozeduren eine gute Lampe entsteht. Es zerfällt in folgende Abschnitte: Die geschichtliche Entwicklung der elektrischen Glühlampen; die verschiedenen Einschmelzverfahren; das moderne maschinelle, amerikanische Einschmelzverfahren; das Befestigen oder Montieren der Kohlenfäden an die Elektroden; das Einschmelzen der Tellerfüße mit den Kohlen in die Birne; das Entluften oder Evakuieren der Lampen; das Bräunen und Schwärzen der Lampen und das Regenerieren derselben; die Reparatur defekter Glühlampen; das Photometrieren der Lampen; die Befestigung der Kontaktsockel an die Lampen; das Putzen, Stempeln, Mattieren, Färben und Verspiegeln der Lampen. Autor hat sich mit Erfolg bemüht, ein anschauliches Bild der Glühlampenfabrikation zu geben, Unwichtigeres von Wichtigem zu trennen und besonders die neuesten Arbeitsmethoden und Maschinen zu schildern; durch eigene Erfahrungen und gute Beziehungen in der Glühlampentechnik konnte der Verfasser das erstrebte Ziel erreichen. -s-.

Bruno-Glühkörper-Akt.-Ges. in Berlin Nr. 65.

Einen interessanten Einblick in den Betrieb einer Glühstrumpf-Fabrik (für Gasglühlicht) gewährt das von der Bruno-Glühkörper-A.-G. herausgegebene Album mit 24 großen Abbildungen. Wir finden darin die Chemische Abteilung, Strickerei, Imprägniersaal, Näherei, Abbrennerei, Collodiniersal, Laboratorium, dann Bureaus, Expedition etc. etc. Die Gesellschaft hat bekanntlich mit ihren Kunstseide-Glühkörpern große Erfolge erzielt, da dieselben viel unempfindlicher sind als die gewöhnlichen Glühstrümpfe.

Kalender für die Gummi-Industrie und verwandte Betriebe 1912. Mit der Beilage: Jahrbuch der Kautschuk-Industrie. Herausgegeben von **Dr. Kurt Gottlob.** Verlag der Union, Deutsche Verlagsgesellschaft in Berlin S. 61. — Preis geb. Mk. 4,50.

Während der Kalender in dem sog. Hilfsbuch eine große Anzahl von technisch und wirtschaftlich wertvollen Tabellen und Zusammenstellungen bringt (u. a. auch einen größeren Aufsatz von Dr. Rambousek über die Vergiftungsgefahren und das Vorkommen von gewerblichen Vergiftungen in der Gummiwarenindustrie), enthält das Jahrbuch Berichte über Fortschritte des Jahres 1911. Zunächst schildert Dr. K. Gottlob die ganz wesentlichen Fortschritte in der Chemie, bezw. Synthese des Kautschuks, wobei die Arbeiten von Professor Dr. Harries, bezw. der Elberfelder Farbenfabriken eingehende Berücksichtigung finden; auch neuere Arbeiten über den Kautschuk-Milchsaft und seine Koagulation werden referiert. — In der Jahresübersicht über die Technologie des Kautschuks sind besonders die Arbeiten referiert, welche sich mit dem Problem der Aufklärung der Vulkanisationsvorgänge befassen, ferner die Arbeiten über Kautschukharze. — Sehr eingehend und sachkundig werden dann die Fortschritte in der Analyse des Rohkautschuks, sowie weiterhin in der Analyse der vulkanisierten Kautschukwaren mitgeteilt, woran sich ein Abschnitt über die neuerdings mehr in Vordergrund getretene praktische Prüfung der Kautschukwaren auf ihre Verwendbarkeit anschließt. In seinem, ca. 130 Seiten umfassenden Gesamt-Jahresbericht hat Dr. Gottlob eine sehr fleißige und interessante Arbeit geliefert. — Es folgen dann noch Aufsätze von E. Seidl über das Färben der Gummiwaren, sowie von A. Lederer über die Viskosität von Kautschuklösungen als Wertbestimmung für Kautschuksorten. — Ein wertvoller wirtschaftlicher Aufsatz von A. Grävell über die Lage der Gummi-Industrie bildet den Schluß des Jahrbuchs, das auch noch Patentreferate und Literaturverzeichnis enthält. Der Gummi-Kalender 1912, der wie seine Vorgänger in handlichem Format und guter Ausstattung ist, kann für alle Angehörigen der Gummi-Industrie, Theoretiker und Praktiker, bestens empfohlen werden. -s-.

Die Mineral-, Pflanzen- und Teerfarben. Ihre Darstellung, Verwendung, Erkennung und Echtheitsprüfung von Professor **Dr. Hans Th. Bucherer.** — Verlag von Veit & Co. in Leipzig. 1911. Preis Mk. 3,60, geb. Mk. 4,60.

Der Verfasser, welcher durch seine akademische Technik am Laboratorium für Farbenchemie der Dresdener Technischen Hochschule, sowie durch seine praktischen Erfahrungen als Vorstand des wisssenschaftlichen Laboratorium der Farbenfabrik von Kalle & Co. besonders berufen ist, Fernerstehenden einen Einblick in das schöne und mit soviel Erfolg von Wissenschaft und Technik bearbeitete Gebiet zu geben, beschäftigt sich in seinem Buche hauptsächlich mit den Teerfarbstoffen, doch werden auch die natürlichen Farbstoffe aus dem Pflanzenreich, sowie die Mineralfarben zusammenfassend abgehandelt. Bei den Teerfarbstoffen kam es dem Verfasser nicht sowohl darauf an, jeden einzelnen Farbstoff bezw. Farbstoffklasse zu betrachten, als dem Leser einen großzügigen Ueberblick zu geben, der durch seine Vielseitigkeit beweist, daß der Autor dem industriellen Leben nahesteht; Bucherer bespricht die volkswirtschaftliche und technische Bedeutung der Teerfarbstoffe, ihre Geschichte und Ziele, dann die Ausgangsmateria ien, die Vor- und Zwischenprodukte nebst Hauptmethoden ihrer Gewinnung, die Hilfsmaterialien und Nebenbetriebe. Der Einteilung der Teerfarbstoffe nach chemischen und technischen Gesichtspunkten ist ein gedrängter Abschnitt gewidmet, ebenso der Einteilung vom Standpunkt der Verwendung. Die Methoden des Färbens sind ausführlicher besprochen, ebenso die Erkennung und Untersuchung der Farbstoffe auf der Faser, sowie die Prüfung der Farbstoffe auf Echtheit. In der Anlage finden wir 4 Bildertafeln mit schematischen Darstellungen der Fabrikation von 4 Teerfarbstoffen. Gerade den Lesern unserer Kunststoffe dürfte das gemeinverständlich und anregend geschriebene Werkchen von Prof. Bucherer sehr willkommen sein. -s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

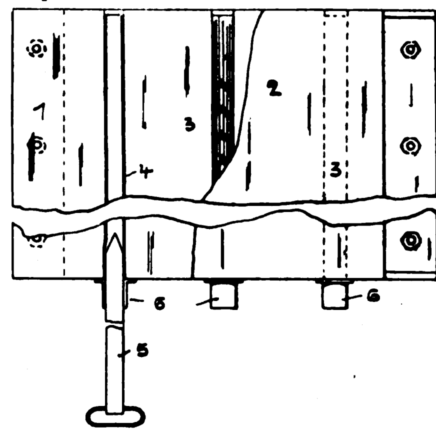
D. R.-P. Nr. 241683 vom 16. V. 1909. Glanzfäden-Aktien-Gesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Zellulosegebilden wie Kunstseide und dergl. aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit Hilfe von Erdalkalichloridbädern. Es ist bekannt, Erdalkalichloridbäder zum Ausfällen von Zellulosegebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung zu benutzen, womit man gegenüber dem früheren Verfahren zur Fällung mit Hilfe von Alkalilaugen den Vorteil eines angenehmeren Arbeitens mit einem billigeren Rohstoff erzielte. Bisher wurden indes stets verdünnte Erdalkalichloridlösungen verwendet, die aber den wesentlichen Nachteil zeigten, daß die damit ausgefällten Zellulosegebilde überhaupt nicht in größerem Maßstabe hergestellt werden konnten, weil beispielsweise der gesponnene Faden auf der Spinnwalze zusammengeklebt war. Es wurde nun festgestellt, daß dieser Uebelstand durch Verwendung einer gesättigten oder fast gesättigten Erdalkalichloridlösung beseitigt werden kann, und zwar in einem solchen Maße, daß der Mehrverbrauch an Erdalkalichlorid für die Bäder gegenüber dem damit erzielten besseren Erzeugnisse gar nicht in Betracht kommt. Es wird z. B. aus porösem Chlorkalzium eine gesättigte Lösung von etwa 34 Prozent $CaCl_2$-Gehalt hergestellt, die durch Filtrieren von den der Handelsware beigemischten Fremdkörpern getrennt wird. Diese Lösung wird dann in üblicher Weise für Kupferoxydammoniakzelluloselösungen als Fällbad angewendet, und die so erhaltenen Zellulosegebilde werden durch Waschen mit Wasser und 2prozentiger Salzsäurelösung entkupfert und gereinigt. S.

D. R.-P. 241973 vom 13. XI. 1910. Dr. A. Wohl in Danzig-Langfuhr. Verfahren zur Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel für Zelluloseester aus mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel beladenen Gasen. Die Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel für Nitrozellulose und Zelluloseester organischer Säuren erfolgt bisher so, daß die mit den Dämpfen dieser Lösungsmittel beladene Luft mit schweren flüchtigen Absorptionsflüssigkeiten gewaschen und die Lösungsmittel dann durch Destillation abgetrieben werden. Es wurde nun gefunden, daß eine vorteilhaftere Wiedergewinnung erzielbar ist, wenn man die mit den Dämpfen und Tröpfchen des Lösungsmittels beladene Luft statt in eine Absorptionsflüssigkeit über die fein verteilten festen Zelluloseester leitet, wo sie direkt durch Absorption zurückgehalten werden. Zweckmäßig verteilt man die absorbierende Schicht auf mehrere hintereinander geschaltete Gefäße und arbeitet nach dem Gegenstromprinzip. Die Absorption wird durch starke Kompression der Gase und passende Kühlung gefördert. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 50491. Thomas Gare in New-Brighton (England). Verfahren zur Herstellung,

Umformung, Ausbesserung oder zum Zusammenschweißen von Gegenständen aus vulkanisiertem Gummi. Das Gummimaterial, beispielsweise Abfälle in Stück- oder Pulverform, wird in eine Form gebracht, deren Hohlraum der Gestalt des herzustellenden Gegenstandes entspricht und kalt stark gepreßt. Der Druck beträgt etwa 80—160 Atmosphären. Hierauf wird die geschlossene Form mit dem Gummi 20 Minuten bis 1½ Stunden auf 204 bis 216° C. erhitzt, wobei die vorher angewendete Pressung aufrecht erhalten wird und sodann unter Druck abgekühlt. Hierdurch werden brauchbare Gegenstände erhalten. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 50686. Firma E. Gerspacher in Wien. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Dessins auf Rohren aus Zelluloid oder dgl. Die Zelluloidrohre werden durch eingeführte Dorne gegen feststehende, sie umgebende Formen gepreßt, welche entsprechend graviert sind. Die Rohre oder die Formen mit den Rohren werden hierbei erwärmt. Die beiden Formplatten 1 und 2 enthalten die gravierten Formen 3.



In diese werden Zelluloidrohre 4 eingeschoben, die soweit erhitzt werden, daß das Material plastisch wird. Hierauf führt man in jedes Rohr einen spitzen Dorn 5 ein, dessen Durchmesser etwas größer als der innere Durchmesser des Zelluloidrohres ist. Dadurch wird das Rohr in die Gravierungen der Form gepreßt. Nach dem Ausziehen des Dornes und Abkühlen der Formen können die Rohre aus den Formen entfernt werden. Die Rohransätze 6 sichern die richtige Einführung des Dornes. An Stelle von zwei Formplatten kann auch eine einzige mit zylindrischen Bohrungen versehene benutzt werden, in die besondere zweiteilige Formen eingeschoben werden. H.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. 241921 vom 7. VII. 1909, Zusatz zum D. R.-P. 228872 vom 20. II. 1908. Glanzfäden-Aktien-Gesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden oder dergl. Nach dem Hauptpatent 228872 und dem Zusatzpatent 237716 werden Kupferoxydammoniakzelluloselösungen mit Kohlehydraten oder mehrwertigen Alkoholen versetzt. Wie im Hauptpatent beschrieben, erfolgt bei Gegenwart der genannten organischen Stoffe die Lösung der Zellulose in Kupferoxydammoniak, ohne daß eine Kühlung der Masse während ihrer Bereitung erforderlich wäre, auch bleibt die so gewonnene Spinnmasse äußerst haltbar und indifferent gegen die Einwirkung höherer Temperaturen. Nach dem im Hauptpatent angeführten Beispiel werden die in Frage kommenden organischen Stoffe gleich nach Ansetzung der Zelluloselösung der letzteren zugefügt, worauf die Masse so lange geknetet wird, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Bei der Herstellung großer Mengen von Spinnlösung, wie der Großbetrieb es erfordert, hat sich nun diese Maßnahme nicht als praktisch erwiesen, indem es Schwierigkeiten bereitet, die Spinnmasse so schnell und so gleichmäßig mit den Kohlehydraten usw. zu versetzen, daß deren lösungsfördernde Eigenschaften voll zur Geltung kommen. Es erweist sich daher als ratsam, das Versetzen der Lösung mit den vorgeschlagenen organischen Stoffen so vorzunehmen, daß eine möglichst gleichmäßige Einwirkung der Stoffe auf die zu lösende Spinnmasse erfolgen kann, und dieses geschieht zweckmäßig, indem die Kohlehydrate usw. bereits der ungelösten Zellulose einverleibt werden oder wenigstens beim Einsetzen des Lösungsprozesses schon in der Spinnmasse vorhanden sind. Es werden z. B. 400 g Kupfersulfat in 1500 ccm Wasser gelöst und 240 ccm Natronlauge von 38° Bé., mit 1000 ccm Wasser verdünnt, hinzugefügt. Darauf werden 20 g Dextrin, in Wasser gelöst, zugesetzt. Nun gibt man 200 g fein zerschnittene Baumwollfaser zu und trennt dann durch Filterpressen die Flüssigkeit, welche das entstandene Glaubersalz enthält, von dem Faserteig. Der letztere enthält jetzt das Kupferoxydhydrat nebst den organischen Stoffen. Nun gibt man 1000 ccm Ammoniak von 910 spezifischem Gewicht hinzu. Auf diese Weise wird eine gleichmäßige Versetzung der Spinnmasse mit den organischen Stoffen erzielt, so daß in kurzer Zeit eine völlig gleichmäßige und haltbare Spinnlösung entsteht. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 241807 vom 18. IX. 1910. (Französisches Patent Nr. 431087.) Pierre Soulage in Nanterre. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung vollständig geschlossener Hohlkugeln oder ähnlicher Körper aus Gelatinemasse. Bei dem Verfahren wird in bekannter Weise eine Form in Gelatinemasse eingetaucht, der gebildete Ueberzug abgezogen und die Oeffnung im Gelatinekörper geschlossen. Hierauf wird der Hohlkörper während des Trocknens um ein geringes erwärmt, so daß er infolge der Ausdehnung der im Körper befindlichen Luft anschwillt und eine verhältnismäßig regelmäßige Gestalt erhält. Die Vorrichtung besteht aus einem Rahmen *a* Fig. 1, auf dem zwei Trommeln *b* und *c* drehbar befestigt sind. Ein endloses Band oder eine Kette *d* mit in regelmäßigen Abständen angebrachten Formen *e* aus Metall windet sich schraubenförmig auf die Trommeln *b* und *c* auf,

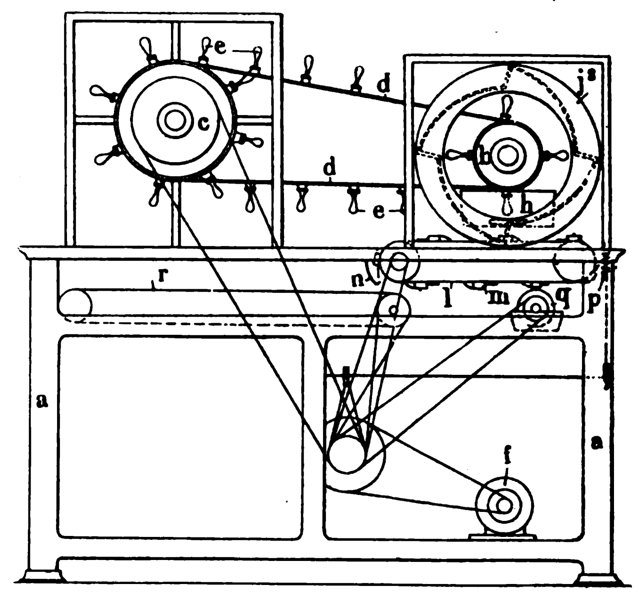


Fig. 1.

die ihre Bewegung von einem Motor *f* erhalten. Die zylindrische Trommel b dreht sich innerhalb einer festen, schraubenförmig ausgebildeten Führung, wodurch ein Gleiten des endlosen Bandes *d* parallel der Trommelachse bewirkt wird, so daß die auf diesem Bande angeordneten Formen *e* sich schraubenförmig auf der Trommel *b* fortbewegen. Eine entsprechende Führung dient dem Bande *d* zur Führung auf der Trommel *c*. Die Formen *e* sind auf Hauben derart angebracht, daß sie sich um ihre Achse drehen können. Unter der Trommel *b* ist ein Behälter *h* (Fig. 2) befestigt, der leichte Kügelchen oder Bohnen enthält, die mit Leinöl getränkt sind. Der Behälter *h* ist in der Weise befestigt, daß die Formen *e* beim Zurücklegen des schraubenförmigen Weges in die Bohnenschichten eintauchen. Die Drehung um ihre eigene Achse hat zur Folge, daß sie sich durch Reibung mit einem Oelbelag überziehen. Neben diesem Behälter *h* ist ein Behälter *i* angebracht, der eine heiße konzentrierte Gelatinelösung enthält, in welche die Formen im weiteren Verlauf ihres schraubenförmigen Weges eintauchen. Das Abnehmen der Gelatinekugeln von den Formen geschieht mittels einer Platte *j* (Fig. 3), die vier Scheiben j^1 trägt, die der Länge nach in Führungen gleiten und durch Federn j^3 zusammengehalten werden. Das Ende der Formen *e* gelangt durch einen Spalt j^4 der Platte *j* bis zu deren Mitte, also in die Mitte der Klauen j^1. In diesem Augenblick wird durch irgendeine beliebige Ausrückvorrichtung ein plötzliches Senken der Platte *j* bewirkt, so daß die Klauen j^1 die auf den Formen befindliche Gelatinehülle entfernen. Unterhalb der Klauen j^1 bewegt sich ein endloses Band *l* (Fig. 1), das mit Transportzangen *m* ver-

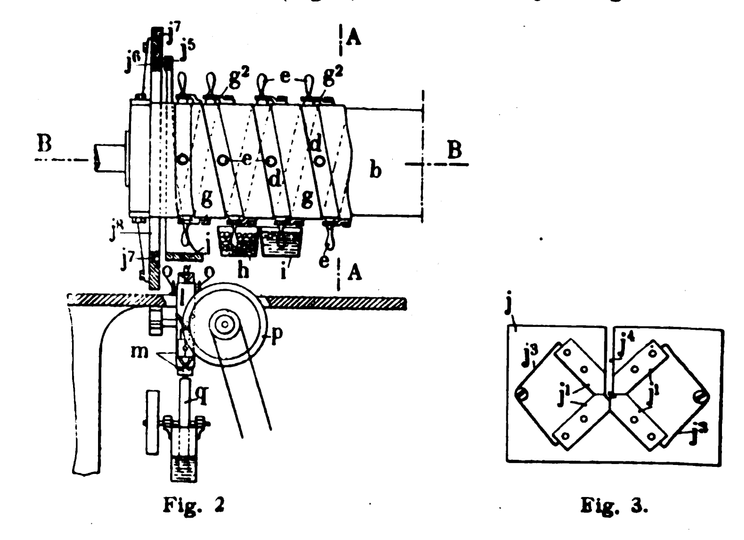


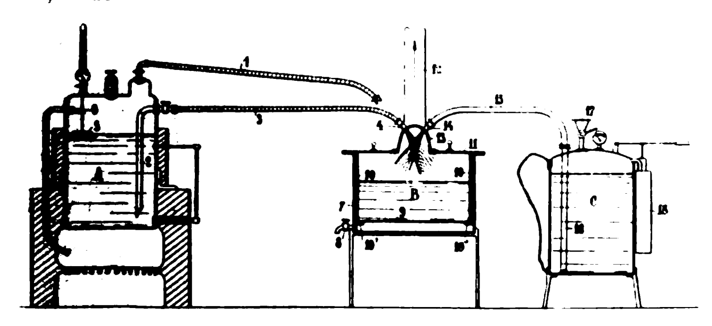
Fig. 2

Fig. 3.

sehen ist. Der ganze Vorgang spielt sich folgendermaßen ab: Während die Trommeln *b* und *c* sich drehen, durchlaufen die Formen *e* einen schraubenförmigen Weg und drehen sich gleichzeitig um ihre eigene Achse. Auf ihrem Wege gelangen sie zuerst zu dem Behälter *h*, in dem sie mit einem leichten Oelüberzug versehen werden, um ein Anhaften der Gelatine an der Form zu verhindern und ein leichtes Herabgleiten der Kugeln beim Abziehen zu gestatten. Die Formen tauchen dann in den Behälter *i* ein und nehmen beim Verlassen desselben eine gewisse Menge von Gelatine mit heraus, die infolge der doppelten Drehung der Formen *e* sich gleichmäßig an der Oberfläche ausbreitet und rasch in Form eines elastischen Häutchens erhärtet. Die Formen drehen sich auf ihrem weiteren Wege um die Trommel *c*, wobei die Gelatine noch weiter erhärtet, und gelangen schließlich zur Trommel *b* zurück und durch den Schlitz j^4 zu den Klauen j^1. In diesem Augenblick fällt das Gestell j^5, an dem die Platte *j* befestigt ist, herab, die Klauen j^1 nehmen die Gelatinekugel mit und lassen sie in die Aushöhlung einer der Zangen fallen, die infolge der Bewegung des Bandes *l* gerade in diesem Augenblick unterhalb der Klauen j^1 sich befindet. Die Zange *m* schließt sich dann sogleich wieder durch Anschlagen der Enden an die beiden Zapfen *o*. Die Abreißnaht der Kugel ragt über die Zange heraus und wird auf ihrem weiteren Wege von einem Messer *p* abgeschnitten. Die Zange *m* kommt schließlich zu einer Rolle *q* (Fig. 2), die unten in eine Lösung von heißer und konzentrierter Gelatine eintaucht, von der sie eine gewisse Menge auf den Gelatinekörper aufbringt, so daß das Loch in der Kugel verschlossen wird. Die Enden der Zange *m* werden schließlich durch den Anschlag *s* gespreizt, wodurch die Oeffnung der Zange bewirkt wird Die fertige Kugel fällt hierauf auf ein endloses Band *r* und gelangt von diesem zu einer Transportvorrichtung irgendwelcher Art, welche die Kugeln in den oberen Teil einer mäßig geheizten Trockenkammer, in der mehrere endlose Bänder angeordnet sind, befördert. Die Kugel wird durch diese Bänder fortbewegt, fällt von einem auf das andere und durchläuft einen Zickzackweg. Während dieser Zeit schwillt sie durch Ausdehnung der in ihr eingeschlossenen Luft an und trocknet allmählich aus. Schließlich gelangt sie vollkommen trocken aus der Kammer und wird von einem endlosen Bande hinweggetragen. H.

D. R.-Patent Nr. 241887 vom 16. I. 1910. **Klaas Peter Boerma in Wandsbek b. Hamburg. Verfahren zur Herstellung elastischer hornartiger Massen aus Kasein.** Pulverförmiges Kasein wird mit einem Gesamtfeuchtigkeitsgehalt von 20 bis 42 Prozent in der Wärme unmittelbar in eine plastische Masse übergeführt, welche nach dem Pressen sofort trockene harte Körper oder Formstücke gibt. Dies wird dadurch erreicht, daß auf die wenig feuchte Kaseinmasse in einer geschlossenen, heizbaren Knetmaschine ein hoher Druck in der Wärme ausgeübt wird. 100 kg lufttrocknes gemahlenes Kasein werden z. B. bei gewöhnlicher Temperatur mit 25 kg Wasser gemischt und die so erhaltene, noch durchaus körnige Mischung in einer kräftig gebauten, heizbaren Maschine, welche eine Knetung unter hohem Druck bewirkt, bearbeitet, bis die Mischung eine gleichmäßige Beschaffenheit angenommen hat; diese Masse wird unter hohem Druck in der Wärme zu Platten, Stäben und Formstücken gepreßt. Die so hergestellten Körper werden in bekannter Weise, z. B. in Formaldehydbädern, gehärtet und dann getrocknet. Das lufttrockene Kasein enthält 10 bis 12 Prozent Wasser. Der Zusatz von Wasser zum Kasein kann innerhalb bestimmter Grenzen schwanken; der Gesamtgehalt an Wasser im angefeuchteten, pulverförmigen Kasein, wie es zur Verarbeitung gelangt, kann etwa 20 bis 42 Teile in 100 Teilen der Mischung betragen. Der beim Pressen erforderliche Druck ist infolge der harten Beschaffenheit des Materials ein sehr hoher. Die gehärtete Masse verhält sich in ihren physikalischen Eigenschaften so wie Naturhorn. An Zusammenhalt der Masse und Elastizität übertrifft das nach diesem Verfahren erhaltene Erzeugnis bei weitem alle anderen Kaseinpräparate dieser Art. Der Kaseinmasse können leicht die verschiedensten Füllmittel, Farben und Chemikalien zugesetzt werden; diese werden vollständig gleichmäßig mit dem Kasein und Wasser verknetet. K.

D. R.-Patent Nr. 242019 vom 23. 4. 1911. **Henri Hamet in Paris und Louis Monnier in Lille. Verfahren zum Koagulieren des Kautschuks aus den frisch gewonnenen Milchsäften.** Sowohl der Milchsaft als auch das Koagulationsmittel werden zerstäubt und die beiderseitigen Strahlen so geleitet, daß sie sich kreuzend aufeinander treffen. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende und aus der Abbildung ersichtliche Apparat wirkt in folgender Weise. Dadurch, daß Luft in den Apparat C gedrückt wird, findet ein Zerstäuben des Milchsaftes durch die Düse 14 statt,



der demnach als reiner Regen in dem Bottich B sich niederschlägt. Schickt man andererseits aus dem Kessel A einen Dampfstrahl oder einen Strahl kochenden Wassers oder kalter, angesäuerter Flüssigkeit, durch die Düse 4 zerstäubt. nach B, so wird sich dieser Dampf-, Wasser und dgl. Staub innig mit dem zerstäubten Milchsaft mischen, wodurch die Kautschukteilchen sofort zum Gerinnen gebracht werden. Das Ganze fällt in den Bottich B, der also Wasser enthält, auf dessen Oberfläche der Kautschuk schwimmt. Hebt man nun den Deckel 11 ab, so kann der zweite durchlochte Boden 9, durch den die Flüssigkeit nunmehr hindurchsickert, leicht abgehoben werden. Die Platte 9 wird von ihren Stützen 10, 10' genommen und auf eine kleine Schraubenpresse getragen, durch die der Kautschuk zusammengedrückt und in ein dünnes Blatt verarbeitet wird, das man an der freien Luft trocknen läßt und das übrigens durch Zusammenlegen mit weiteren Blättern in die Form eines dickeren Kuchens gebracht werden kann. Selbstverständlich kann man auch vor dem Herausnehmen des Kautschuks aus dem Bottich B denselben in dem Bottich etwas anheben und mit Wasser auswaschen, das durch den im unteren Teil des Bottichs angeordneten Hahn 8 ständig abfließt, bis die Säurereaktion völlig verschwunden ist. K.

D. R.-Patent Nr. 242466. **Max Küller in Groß-Lichterfelde West. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen, Formmassen, Kitten, Leimfarben und dergl.** Einem beliebigen Material, z. B. Kreide in gemahlenem Zustande, wird fein gemahlener (gepulverter) Leim oder gemahlene (gepulverte) Gelatine beigemengt und das Ganze innig gemischt (ev. je nach dem Verwendungszweck noch unter Beifügung weiterer Materialien). Durch dieses einfache Verfahren wird die in der Praxis vollständig neue Wirkung erzielt, daß beim Anrühren einer solchen Mischung, z. B. mit heißem Wasser, eine sofortige vollständige Lösung des Leims (der Gelatine) stattfindet, ohne daß also ein Aufquellen und nachheriges langsames Schmelzen (Lösen) nötig gewesen wäre. Diese Wirkung ist darauf zurückzuführen, daß die einzelnen kleinen, mehr oder weniger fein gemahlenen oder gepulverten Teilchen des Leims (der Gelatine) durch das Füllmaterial (bezw. die anderen Bestandteile) voneinander getrennt, gewissermaßen isoliert sind, so daß sie sich nicht während der Einwirkung des Lösungsmittels, d. h. des heißen Wassers oder dergl., aneinanderlegen können, wodurch eine vollständige Auflösung erzielt wird. Wird zur Trennung der Leimbezw. Gelatineteilchen nur ein pulverförmiges Material, wie Kreide, Zement, Gips, Holzmehl, Infusorienerde, Asbest, Sand oder dergl., oder Harz, Gummi oder dergl. verwendet, so ist die vollständige Lösung beim Anrühren mit Wasser oder einem anderen Lösungsmittel gewährleistet, selbst dann, wenn als weitere Beimengung körnige oder grob zerkleinerte oder dergleichen Bestandteile genommen werden. Die Mahlung (Pulverisierung) des Leims (der Gelatine oder dergl.) soll möglichst fein sein; jedoch sind auch gröber gemahlene Gelatineblätter nach dem beschriebenen Verfahren leicht löslich, während beim Leim die Lösung um so vollkommener ist, je feiner die Mahlung gemacht wurde. Statt des Leims oder der Gelatine oder dergl. allein kann naturgemäß auch je nach dem Verwendungszweck Leim und Gelatine oder dergl. je zur Hälfte oder in anderen Verhältnissen Verwendung finden. Um das Material oder die Masse (z. B. eine aus Sägespänen, Bleiglätte, Gips und Leim bestehende Mischung für Bilderrahmen oder sonstige Zwecke) wasserunlöslich, feuerbeständig oder dergl. zu machen oder zu härten, können die bekannten, für diese Zwecke verwendeten Salze bezw. andere Materialien, wie Chromalaun, doppelchromsaures Kali, Alaun, Tannin, Salicylsäure, Borsäure, entweder der trockenen Mischung beigemengt werden, oder es können auch diese Substanzen vorher in dem zur Verwendung kommenden Lösungsmittel aufgelöst worden sein. Außer für plastische Massen kann man Leim oder Gelatine oder dergl. in ähnlicher Weise auch in Verbindung mit Leimfarben oder einzelnen Materialien (z. B Gips, Zement, Asbest) für Bildhauer- oder technische Zwecke (als Hartgips) oder zur Herstellung von Kitten (z. B. Gips und chromsaures Kali) verwenden, welche dann auch jederzeit sofort gebrauchsfertig sind. K.

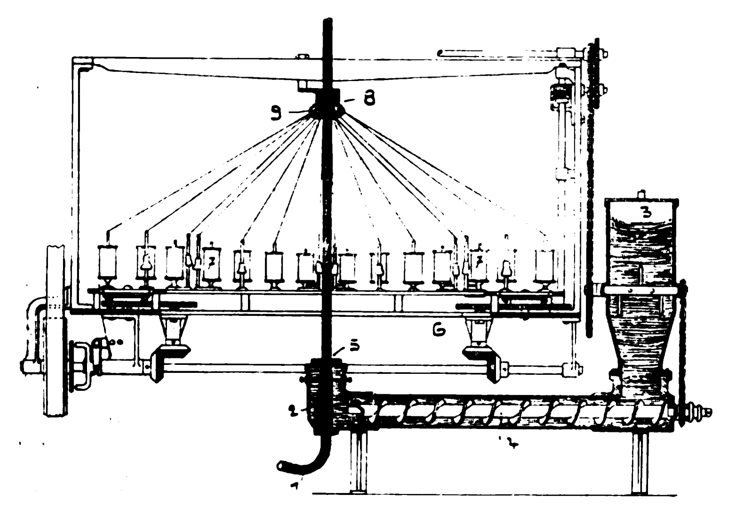
D. R.-Patent Nr. 242467. **Dr. Ludwig Berend in Aachen. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen aus Nitro- oder Acetylzellulose.** Das Verfahren betrifft die Herstellung elastischer Massen aus Nitrozellulose oder Acetylzellulose und den Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und harz- oder fettsauren primären aromatischen Basen und einer Lösung von Leim, Kasein oder Albumin. Beispielsweise kann man das harzsaure oder fettsaure Salz des aromatischen Amins mit der Nitro- oder Acetylzellulose verarbeiten und dann Formaldehyd einwirken lassen, oder aber man kann Nitro- oder Acetylzellulose in den harz- oder fettsauren Salzen der aromatischen Basen zuerst lösen, diese Lösung mit einer solchen aus Leim, Kasein oder Albumin oder Gemengen dieser Stoffe in Wasser, Glyzerin, Phenol usw. emulgieren und auf diese Emulsion Formaldehyd einwirken lassen. In letzterem Falle wirkt der Formaldehyd zunächst auf die Salzlösung des Amins so ein, daß eine Anhydroformaldehydverbindung entsteht und weiterhin unlöslicher Formaldehydleim und Albumin oder Kasein gebildet wird. Es scheint aber hierbei eine tiefergreifende Veränderung in der Richtung stattzufinden, daß durch die Vereinigung der Anhydroformaldehydamin-Zelluloseesterlösung mit der Formaldehyd-Leim- usw. Verbindung ein einheitlicher Körper vielleicht nach Art eines Zelluloids entstanden ist. K.

Britisches Patent Nr. 6444/1911. Albert Schleiffer in Wien. Verfahren zur Extraktion der Harze aus Rohkautschuk. Der Rohgummi wird mit einer Lösung von Kresol in Azeton (oder dgl.) auf 60—100° C unter Umrühren erhitzt und der alsdann isolierte Kautschuk wird gepreßt und gewaschen. K.

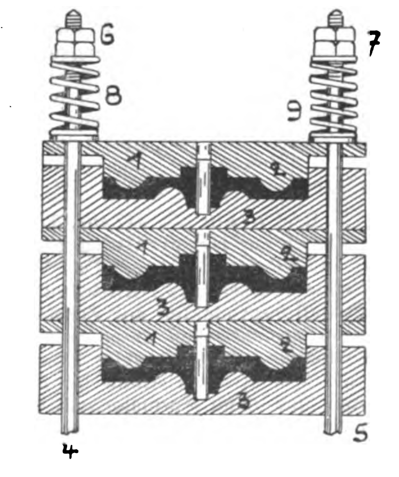
Britisches Patent Nr. 6445/1911. Albert Schleiffer in Wien. Verfahren zur Extraktion der Harze aus Rohkautschuk. Jelutong wird mit Pyridinbasen (Siedepunkt 136—240° C). Wasser und Roh-(Ortho-)Kresol 5 Stunden lang auf 80—85° C erhitzt. Der alsdann obenauf schwimmende Kautschauk wird entfernt, gepreßt und gewaschen. K.

Britisches Patent Nr. 9686/1910. John Beaconsfield Gall in Kent. Verfahren zur Behandlung von Kautschuk, Guttapercha, Balata u. dgl. Die Stoffe werden zwecks Reinigung in nicht gelatinierter Form geknetet und zwar in Gegenwart eines wohl Harz aber nicht Kautschuk lösenden Mittels. K.

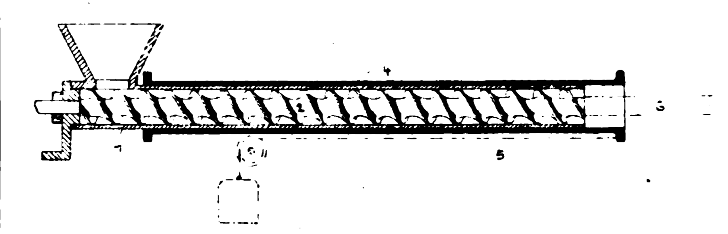
Amerikanisches Patent Nr. 1002644. Henry Zenas Cobb in Winchester (Massachusetts): Herstellung von Kautschukschläuchen. Ein Kautschukschlauch 1, der bereits mit einer Gewebeeinlage versehen sein kann, wird durch eine Kammer 2 geführt, in welche Kautschuklösung aus Behälter 3 mittels der Schnecke 4 kontinuierlich eingepreßt wird. Oben tritt der Schlauch, mit einer dünnen klebrigen Schicht überzogen aus der Matrize 5 heraus und gelangt durch eine Klöppelmaschine 6 oder einen Rundwebstuhl, welche ihn mit einem geschlossenen schlauchförmigen Geflecht oder Gewebe umgeben. Die von den Spulen 7 kommenden Fäden laufen zu einer Matrize 8 zusammen, welche einen solchen Durchmesser besitzt, daß von der auf der Schlauchseele 1 befindlichen Kautschukschicht eine geringe Menge abgestrichen wird, die unterhalb der Matrize sich zu einem Ballen 9 anhäuft. Da durch diesen die Fäden beim Rundlauf der Spulen 7 um den Schlauch beständig hindurchgeführt werden, überziehen diese sich gut mit einer Kautschukschicht. Der fertige Schlauch zeigt demgemäß außen eine dichte Kautschukschicht; er wird nach dem Trocknen in der üblichen Weise vulkanisiert. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1004820. Benjamin P. Remy und Frank S. Remy in Anderson (Indiania). Vulkanisiervorrichtung. Der obere Teil 1 der Formen besitzt einen kolbenartigen Ansatz 2, der in eine Aussparung des Unterteils 3 der Form paßt. Alle übereinander aufgebauten Formen werden durch Schrauben 4 und 5 zusammengehalten, die oben zwischen ihren Muttern 6, 7 und der obersten Form Federn 8, 9 tragen. Diese Anordnung ermöglicht ein Gegeneinanderbewegen der Formteile, so daß die Form z. B. auch dann die Masse unter Druck hält, wenn eine Volumenverringerung der Masse stattfindet. H.

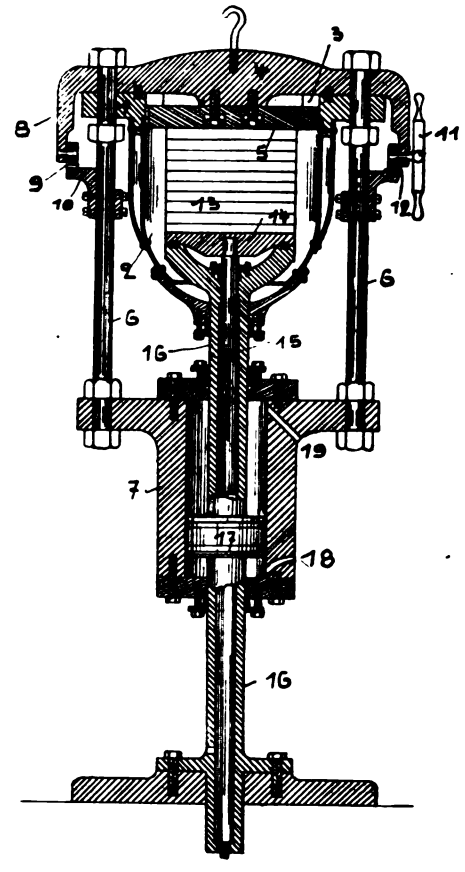


Amerikanisches Patent Nr. 1002667. Thomas Gare in New-Brighton. Vorrichtung zur Herstellung von Kautschukgegenständen aus Abfällen. Die pulverisierten Abfälle von vulkanisiertem Kautschuk werden mittels einer Schnecke in Formen gepreßt, in denen sie erhitzt werden. Bei einer Ausführungsform der Vorrichtung ist auf dem zylindrischen Gehäuse 1 der Schnecke 2 eine zylindrische Form 4 geführt, die entgegen der Wirkung eines am Seil 5 angreifenden Gewichts von dem Gehäuse 1 abgezogen werden kann. Die Form 4 und das Gehäuse 1 sind mit



Luftlöchern versehen, damit die aus dem Material herausgepreßte Luft entweichen kann. Da die Reibung der Masse in der kalten Form sehr groß ist, wird die Form in dem Maße, wie sie sich mit Kautschuk füllt, vom Gehäuse abgezogen. Hierauf verschließt man die Form an beiden Enden, sowie die Luftlöcher und erhitzt sie in einem Ofen. Zur Bildung hohler Stränge dient der Dorn 6, an Stelle der Form 4 kann auch ein Schlauch aus festem Gewebe verwendet werden, der auf dem fertigen Kautschukschlauch festhaftet. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1004864. Myles P. Fillingham in Ansonia (Connecticut). Vulkanisierpresse. Der Deckelflansch 1 des Kessels 2 der Kesselpresse besitzt mehrere Vorsprünge 3, die in die Oeffnung des Kessels hineinragen. Die am Deckel 4 befestigte Platte 5 hat Aussparungen, die den Vorsprüngen 3 entsprechen, so daß die Platte, wenn Aussparungen und Vorsprünge übereinanderliegen, in den Kessel eingebracht werden kann, bis der Deckel sich auf den Kesselflansch 1 auflegt. Dreht man nun den Deckel, dann legt sich Platte 5 von unten gegen die Vorsprünge 3,



so daß der Kessel verschlossen ist. In Verlängerungen 8 des Deckels 4 angeordnete Rollen 9 laufen auf kurzen Bahnen 10, mittels Handrad 11 und Zahnstangentrieb 12 kann der Deckel daher leicht gedreht werden. Die Schrauben 6, welche den Deckel 4 mit dem Pressenkörper 7 verbinden, sind durch Schlitze im Deckel geführt, an die sich bei derjenigen Stellung des Deckels, bei der sich die Vorsprünge 3 mit den Aussparungen der Platte 5 decken, eine große Oeffnung anschließt, die ein Hindurchführen der Schraubenmuttern gestattet. Die Formen 13 ruhen auf einer Platte 14, die ein Kolben 15 trägt, welcher im Zylinder 16 sich bewegt; letzterer ist mit dem Pressenfuß verbunden. Der Zylinder 16 besitzt einen Kolben 17, der in den beweglichen Pressenkörper 7 paßt. Zum Füllen der Presse hebt man den Deckel 4 nach entsprechender Drehung ab und läßt Druckwasser durch Kanal 18 unter den Kolben 17. Hierdurch wird der Pressenkörper 7 und mit ihm der Kessel 2 gesenkt, so daß die Platte 14 frei liegt. Nach dem Aufstapeln der Formen 13 läßt man Druckwasser durch Kanal 19 ein- und aus Kanal 18 abfließen, wodurch der Körper 7 und Kessel 2 angehoben werden. Nunmehr bringt man den Deckel auf und läßt von neuem Wasser unter den Kolben 17, so daß der Deckel kräftig gegen die Platte 14 gepreßt wird und die Formen fest geschlossen werden. H.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Februar 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | **2. Jahrgang Nr. 4**

Einige Betrachtungen und Untersuchungen über lösliche Stärken.

Von Professor M. Witlich in Riga.

In neuerer Zeit hat die Verwendung von sogenannten löslichen Stärken in der Technik und speziell im Textilgewerbe starke Verbreitung gefunden, weil sie ihren Eigenschaften nach häufig gut geeignet sind, die gewöhnliche Stärke, Dextrin, Gummi, Kasein, Gelatine und Leim zu ersetzen.

Die vom technischen Standpunkt aus geschätzten Eigenschaften der löslichen Stärken sind kurz folgende: Sie geben mit heißem Wasser Pseudolösungen, die sich — praktisch genommen — auch bei längerem Stehen nur unerheblich verändern; werden sie z. B. zur Farbflotte hinzugegeben, so bleibt die Flotte wesentlich länger dünnflüssig, als etwa beim Arbeiten mit gewöhnlichem Stärkekleister. Man erzielt mit ihnen durchgehende Imprägnierungen von Faserstoffen, während Stärkekleister sich nur auf der Oberfläche absetzt. Einmal fest geworden, sind sie in kaltem Wasser kaum löslich, können indessen mit heißem Wasser verhältnismässig bequem wieder entfernt werden. Bei oberflächlichem Eintrocknen geben sie glatte, farblose und elastische Häute, die ihren Glanz auch an feuchter Luft bewahren. Ihre Hygroskopizität ist ganz gering, sie lassen sich längere Zeit ohne wesentliche Aenderung der Eigenschaften verwahren; die Klebekraft ist geringer als die von gutem Dextrin und Leim.

Neben der technischen Bedeutung haben sie auch theoretisches Interesse zu beanspruchen, da man sie wohl für die ersten Abbauprodukte der Körper ansehen kann, aus denen sich die natürliche Stärke zusammensetzt. Die Bezeichnung lösliche Stärken ist hiernach für sie streng genommen nicht mehr zulässig, man hat jedoch bisher die Bezeichnung beibehalten, weil sie alle die charakteristische Jodreaktion geben und manche Präparate dem äußeren Bilde nach vollkommen der Stärke gleichen. Man könnte sie vielleicht treffender mit Hydratstärken benennen, analog den Hydratzellulosen.

Es liegen über sie eine stattliche Zahl von Arbeiten vor, fast jeder Forscher, der sich am Stärkeproblem versuchte, beachtete nebenbei auch die löslichen Stärken. Ich erwähne von ihnen als besonders beachtenswert und in historischer Reihenfolge die Arbeiten von: Musculus und Gruber, Cmpt. rend. 86, 1594; Nägeli, Lib. An. 1874—173, 218; Zulkowsky, Berl. Ber. 1880—13, 1395; Lintner, Journ. f. pr. Ch. 1886—34, 378; Bondonneau, Cmpt. rend. 1887—105, 617; Zulkovsky, Jahrb. f. agr. Ch. 1895—633; A. Meyer, Untersuchung über Stärkekörner, Jena 1895; Beijerinek, Cent.-Bl. für Bact., 1896—2, II, 698; Syniewsky, Berl. Ber. 1897—30, 2415; und 1898—31, 1792; Wroblewsky, Berl. Ber. 1897—30, 2108; Syniewsky, Anal. d. Ch. 1902—324, 201; Maquenne, Bull. d. l. Soc. chem. 1906—3, 35; E. Fouard, Compt. rend. 1908—147, 931 und 146, 978 und E. Fouard 1909, Compt. rend. 148, 502; Tanret, Compt rend. 1909—148, 1775 und Tanret, Bull. d. l. Soc. Ch. 1909—5, 902.

Zu einer Einigung der Ansichten über die Natur der lösl. Stärken haben die bisherigen Arbeiten nicht geführt, es besteht auch keine Uebereinstimmung darin, welche Stärke-Abbauprodukte noch als lösliche Stärken benannt werden sollen.

Manche beanspruchen den Namen für alle aus Stärke gewonnenen Substanzen, die in heissem Wasser löslich sind, die blaue Jodreaktion geben und Fehlingsche Lösung nicht reduzieren, andere bewilligen die Bezeichnung nur Präparaten, die aus Stärke ohne Veränderung ihres Molekulargewichts gewonnen wurden, d. h. durch einfache Ueberführung eines unlöslichen Körpers in eine kolloid. lösliche Modifikation. Nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial wird es wohl zweckmässig sein, die Bezeichnung lösl. Stärke in dem bisher üblichen Sinne für Praxis und Technik beizubehalten; vom wissenschaftlichen Standpunkt aus wird man gut tun sich unter dem Begriff „lösliche Stärke" überhaupt keinen einheitlichen Körper vorzustellen. Sie ist wahrscheinlich noch weit weniger homogen zusammengesetzt als die natürliche Stärke, sie gibt auch durchaus keine homogenen Lösungen. Fouard filtrierte z. B. lösliche Stärke durch Kollodium-Membranen und erhielt immer einen kolloid. Rückstand der ärmer an Salzen war als das Filtrat. Bei fraktionierter Filtration durch verschieden bereitete Kollodium-Membranen erhält man Filtrate von verschiedenem Drehungsvermögen. Jede lösliche Stärke muß wohl für ein Ge-

misch angesehen werden, in dem ein Bestandteil vorherrschend ist.

Parallel mit den wissenschaftlichen Untersuchungen neuerer Zeit geht die Ausarbeitung von technischen Verfahren zur Herstellung von löslichen Stärken. Es sind in neuerer Zeit wohl reichlich 50 Verfahren patentiert worden, nach denen mehr oder weniger brauchbare Produkte hergestellt werden können und die fortdauernde Arbeit in dieser Richtung läßt vermuten einmal, daß in der Technik lebhafte Nachfrage nach löslichen Stärken besteht, und weiter, daß zur Zeit wohl noch keine der angewandten Methoden völlig befriedigt.

Es erschien nicht ohne Interesse, nach den verschiedenen charakteristischen Verfahren lösliche Stärken herzustellen und die möglichst sorgfältig bereiteten Präparate miteinander nach einigen chemischen und physikalischen Eigenschaften zu vergleichen.

Die löslichen Stärken werden im allgemeinen nach vier prinzipiell unterschiedlichen Verfahren hergestellt.

I. Durch Behandlung natürlicher Stärke mit anorganischen oder organischen Säuren. Angewandt werden trockene, flüssige und gasförmige Säuren, gearbeitet wird mit verdünnten und konzentrierten, bei niedrigen und höheren Temperaturen. Man nimmt an, daß hierbei die ungemein feinen Zellulosehäutchen gelöst werden, die die Trichiten umspannen, wonach die bloßgelegte Stärke — ohne tiefere Veränderungen zu erfahren, in eine lösliche Form übergeführt wird. Aehnlich wie die Säuren scheint überhitztes Wasser zu wirken.

II. Behandlung der natürlichen Stärke mit Alkalien. Die Arbeitsausführung mit ihren Varianten ist ähnlich wie bei I und erklärt man sich den Verlauf ebenso wie bei dem Arbeiten mit Säuren. Dabei entstehen aber meist Alkalistärkeverbindungen, die nachher mit Säure gespalten sein wollen.

III. Behandlung der Stärke mit oxydierenden Mitteln wie Cl, $KMnO_4$, Peroxyden und Persäuren. Man erhält hierbei wahrscheinlich verschiedene Oxyzellulosen und Oxystärken.

IV. Herstellung von löslichen und klebenden Stärkeprodukten mit Hilfe von Eisessig, Naphtholsulfosäuren und anderen Mitteln.

Zu I. Typische Arbeitsmethoden mit saueren Reagenzien beschreiben die Deutsch. Reichspat.: 119255, 137330, 168980, 180830, 200145, 214?44, 169930. Man hat hier wohl alle denkbaren Varianten durchprobiert, ohne wie es scheint zu einem techn. vollkommen befriedigenden Resultat gelangt zu sein. Allbekannt ist die Anwendung von 7—8% min. Säuren bei Zimmertemperatur während 6—8 Tagen. Arbeitet man bei 50—55°, so erreicht man die Umwandlung auch mit 1—3% Säure in kürzerer Frist. Es genügt aber auch schon ein bloß einstündiges Behandeln mit 0,1% HCl, bei 30°, wenn das leicht ausgewaschene Produkt nachher 8—10 Tage bei 46° — ev. 1 Stunde bei 100—110° getrocknet wird. (Fernbach.) Mit konz. Säuren erhält man natürlich die Umwandlung schon bei niedriger Temperatur erheblich schneller. Den nassen-Verfahren haftet der wesentliche Mangel an, daß die Stärke nachher auf säurefrei ausgewaschen, geschleudert und getrocknet werden muß, die Präparate werden dadurch teuer. Diese Umstände suchte man durch Benutzung von trockenen Säuren — Oxalsäure, Salizilsäure, Weinsäure und Borsäure — von flüchtigen Säuren wie Ameisensäure, SO_2 und Essigsäure oder ferner endlich von sauren Salzen zu vermeiden.

Nach Durchprüfung der verschiedenen Verfahren zeigte es sich, daß man im Laboratorium gute und gleichmässige Präparate nur mit verdünnten Mineralsäuren bei niedriger Temperatur erhalten kann. Sie sind in trockenem Zustande sehr lange gut haltbar, lösen sich recht klar und halten sich in 5%-Lösung mehrere Tage ohne nennenswerte Ausflockungen. Die Ausflockungen sind anfangs beim Erwärmen leicht löslich, nach 1—2 Monaten werden sie teilweise unlöslich. Bereits nach dieser milden Behandlungsweise finden sich im Waschwasser reduzierende Substanzen; gewisse Bestandteile der Stärke scheinen sehr leicht hydrolisierbar. Der Aschegehalt der löslichen Stärke betrug im Mittel 50% des der Ausgangsstärke. 100 g trockene Stärke gaben mir — ungerechnet die Arbeitsverluste — 97,5 lösliche Stärke. Bei höheren Temperaturen und beim Arbeiten mit konzentrierten Säuren bilden sich stets beträchtliche Mengen von Dextrinen und Zuckern; die dadurch verursachten Verluste scheinen, vom praktischen Standpunkt aus, der Zeitersparnis doch nicht zu entsprechen.

Beachtenswert scheint die Verwendung von H_2SiFl_6. Ich hatte die Stärke mit ca. 3% achtprozentiger Säure gehörig vermischt und dann bei 70—72° 3 Stunden erwärmt in Form von kleinen festgepreßten Pyramidchen. Es zeigte sich, daß neben löslicher Stärke sehr viel von den höheren (violetten) Dextrinen gebildet worden war, neben wenig Zucker.

Mit trockenen Gemischen von Stärke und Säuren und ebenso mit flüchtigen Säuren vermochte ich im Laboratorium gut lösliche Produkte nicht zu erhalten. Ein Teil der Stärke entzieht sich bei diesem Verfahren der Einwirkung der Säuren, während andererseits doch auch schon Dextrine und Zucker entstanden. Da für meine weiteren Untersuchungen nur die Präparate in Betracht kamen, die sich bei mindestens 2% noch klar filtrieren liessen — geringe unveränderte Stärkemengen aber alles Filtrieren in kurzer Zeit unmöglich machen, so wurden sie nicht weiter untersucht.

Die für weitere Untersuchung geeigneten Präparate wurden sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, durch Behandeln mit Alkohol während längerer Zeit möglichst entwässert, mit Aether ausgezogen und im Vakuum getrocknet. Es wurden alsdann ermittelt: Refraktion vermittels des Eintauchrefraktometers (= R. W.), Drehungsvermögen, Löslichkeit und das Verhalten gegen verdünnte Jodlösung. Die folgenden Zahlen können wissenschaftliche Genauigkeit für sich nicht beanspruchen. Sie wurden an ziemlich verdünnten Lösungen ermittelt, und auf eine bestimmte Konzentration umgerechnet unter der Annahme, daß Refraktion und Drehung der Konzentration proportional seien, was ja nicht genau zutrifft. Die folgenden Zahlen haben somit allgemein nur einen Vergleichswert.

	Lösliche Stärke mit:	R. W. in 10%-Lösg.	α_D	Löslichk. in 100. aq.
1.	HCl — bei gewöhnl. Temp.	37,5	196—200	5
2.	CH_3COOH unter Druck	37,2	185—190	4
3.	2% HSO_4 bei 50—55°	39,2	178—188	12
4.	H_2SiF_6 bei 70—75°	37,3	190 - 195	29
5.	H_2O bei 150 - 154°	39,0	197	5
	Ausgangsstärke	38,1	200—204	0

Die bei niedrigeren Temperaturen gewonnenen Stärken sind durchweg weniger löslich. Sie geben mit Jod sofort blaue Färbungen, während die bei höheren Temperaturen hergestellten zunächst schwach violette Töne geben, die erst bei weiterem Jodzusatz in blau übergehen. Es verbleiben offenbar in den letzteren Präparaten trotz ausgiebigen Waschens höhere Dextrine, die wohl auch mit die höhere Löslichkeit begünstigen.

Beim Eintrocknen von Lösungen geben die mit Säuren hergestellten Stärken feine elastisshe Häute mit kaum sichtbarer Körnung; die meisten geben bei 70—80° verhältnismässig klare Lösungen (scheinbare).

Behandelt man Stärke mit Alkalien, so erhält man Produkte, die bereits mit kaltem Wasser klebrige Gallerte geben, die beim Erwärmen dünnflüssig werden.



Charakteristische alkalische Verfahren beschreiben die D. R.-P. 157896, 158861, 166259, 180830 und 223301.

Bekanntlich gibt Stärke beim Verreiben mit NaOH oder KOH-Lösung äußerst zähe Kleister, die beim Erhitzen flüssig und filtrierbar werden. Nach Neutralisieren mit Essigsäure kann mit Alkohol oder $MgSO_4$ die lösliche Stärke ausgefällt werden; durch mehrfaches Wiederauflösen und Fällen läßt sich ein ziemlich reines Präparat herstellen. Für die Praxis sind derartige Verfahren aus verständlichen Gründen unvorteilhaft.

Um die äußerst lästige Verkleisterung zu vermeiden, wird die Stärke nach neueren Verfahren in Alkohol, Azeton, wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten oder Salzlösungen (Na_2SO_4) suspendiert und danach mit Alkalien NaOH, KOH oder NH_3 behandelt. In diesem Falle kommt es gewöhnlich nicht zur Kleisterbildung, man erhält nicht klebende, sondern krümlige oder flockige Massen. Nach Neutralisation mit Essigsäure und Abschleudern der überschüssigen Flüssigkeit sind die so bereiteten löslichen Stärken direkt verwendbar. Sollen sie längere Zeit gut bleiben, so wollen sie natürlich getrocknet sein. Beachtenswert scheint das Verfahren mit NH_3. Stärke wird mit 2% NH_3 gleichmäßig vermischt und rasch auf heiß rotierenden Walzen getrocknet. Man soll so ein Präparat erhalten, das in kaltem Wasser einen gleichmäßigen guten Kleister gibt. Eine Kontrolle konnte im Laboratorium nicht angestellt werden, doch kann man vermuten, daß das Resultat nicht ganz befriedigend sein wird, analog dem beim Arbeiten mit flüchtigen Säuren.

Vorzüge des Arbeitens mit Alkalien sind: Vermeidung der Verzuckerung und Dextrinbildung bei den üblichen Temperaturen, und Konzentrationen, und gute Klebkraft der Präparate.

Als Nachteile können gelten: die höheren Herstellungskosten und der Umstand, daß sie stets etwas Mineral-Salze enthalten, was nicht immer erwünscht. Ein Auswaschen der Salze mit Wasser verbietet sich wegen der sofort eintretenden Verkleisterung. Wahrscheinlich bilden sich bei diesen Verfahren (ausgenommen bei Benutzung von NH_3) zunächst Alkali-Stärken, die beim Neutralisieren in einfachere, lösliche Komplexe zerfallen. Der Aschegehalt der Alkali-Stärken war stets höher als der der Ausgangsstärke.

Untersucht wurden genauer folgende Präparate:

1. Stärke wurde in überhitztem Wasser gelöst und mit Alkohol wiederausgefällt.
2. Stärke wurde mit NaOH in Gegenwart von CCl_4 behandelt und mit CH_3COOH regeneriert.
3. Die lösliche Stärke wurde nach Methode „Wroblewsky" hergestellt. Die Untersuchung der Präparate ergab: für

1.	R.W. in 10% Lösg. 40,0	α_D 197	Löslkt.	4 in 100 H_2O.
2.	„ 39,0	„ 194	„	6 „
3.	„ 38,4	„ 200	„	5 „

Es sei hier bemerkt, daß wirklich konstante Werte kaum zu haben sind, indem nach jedesmaligem Neuauflösen und Ausfällen zwecks Gewinnung reinerer Präparate, die Zahlen immer etwas kleiner ausfallen. Es wurde weiter versucht, die Stärke mit verflüssigenden Diastasen löslich zu machen und mit Alkohol zu regenerieren, doch gelang es mir bisher nicht auf diese Art ein genügend reines Präparat zu bekommen, weil aus der Diastase-Lösung durch Alkohol Eiweißkörper mit ausgefällt werden, die bei weiteren Untersuchungen stören.

III. Besondere Beachtung schenkt man neuerdings wieder den Oxydationsverfahren. Man benützte früher $KMnO_4$, meist in Gegenwart von HCl, ferner Chlorgas (bei höheren Temperaturen), weiterhin Superoxyde, Hypochlorite, Perchlorate, Perborate und Persulfate. Man machte die Reaktionen in trockenen Mischungen oder bei Gegenwart von Wasser und Katalysatoren wie Fe_2Cl_6 und konnte in der Regel ein Auswaschen der Salze nicht umgehen. Von den hierher gehörenden Patenten erwähne die Nr. 114978, 130401, 134301, 156148, 168980, 199753, 217336 und 227206.

Im Laboratorium konnte nach diesem Verfahren ein gleichmäßiges Präparat nicht erhalten werden. Bei niedriger Temperatur blieb ein Teil Stärke unverändert, bei höheren Temperaturen und Gegenwart von Säuren erhält man wiederum Gemische von löslicher Stärke an bis zu Dextrose. Interessant ist das Verfahren 227606. Stärke wird mit 1,5 Teilen, ca. 3% Salz- oder Schwefel-Säure aufgeschlämmt und in Gegenwart von Katalysatoren wie Fe, Cu, Co, oder Ni-Salzen bei 40—50° so lange bei guter Durchmischung durchlüftet, bis eine ausgewaschene Probe sich löslich erweist.

Für die Praxis scheint die Methode brauchbar, obwohl auch hier Körper-Gemische entstehen, die für meine Untersuchungen ungeeignet waren. Man kann die Bestandteile wohl trennen durch fraktionniertes Lösen in Alkohol verschiedener Konzentration und darauffolgendes Ausfällen mit reinem Alkohol, doch gingen diese Untersuchungen bereits aus dem Rahmen meiner Arbeit hinaus

Das unbefriedigende Ergebnis der Oxydationsmethoden war für mich sehr betrüblich, weil die bisherigen Resultate in Bezug auf die gehegten Erwartungen eine volle Enttäuschung gebracht hatten. Ich hatte erwartet, dass die am wenigsten angegriffene Stärke die grösste Drehung und die am weitesten abgebaute die stärkste Refraktion zeigen würde, d. h., daß eine bestimmte Beziehung sich ergeben würde zwischen der Refraktion und Polarisation. Das scheint nach meinen Resultaten nun nicht zuzutreffen. Mehrfach war die Drehung fast dieselbe, während die Refraktionswerte erheblich auseinanderlagen und umgekehrt; versucht man durch wiederholtes Lösen und Ausfällen die Präparate zu reinigen — so wird die Sache erheblich verwickelter, da man immer wieder neue — von den früheren abweichende — Werte erhält, ohne eigentlich zu einem Ruhepunkt zu kommen. Aehnlich verwickelt sind auch die Zahlen über die Löslichkeit. Die in die Aufstellung aufgenommenen Werte beziehen sich auf 17,5°, wobei die Konzentration wiederum mit Hilfe des Refraktometers ermittelt wurde.

Es ist nun möglich, daß die Resultate wesentlich beeinflußt werden von den Mineralbestandteilen der Stärke, die sicher verschieden durch die Arbeitsmethoden verändert und ausgezogen werden. Wasser wird sie wohl wenig angreifen, von Säuren läßt sich eine teilweise Extraktion erwarten, und Alkalien werden etwa die primären Phosphate in normale überführen, bei gleichzeitiger teilweiser Lösung und Auslaugung. Zieht man die Einflüsse in Erwägung, so werden die Refraktionswerte etwas verständlicher, und ihre Berücksichtigung erscheint erlaubt, wenn man die Rolle beachtet, die die verschiedenen Elektrolyte bei der Rückbildung der löslichen Stärken spielen.

Zu erwähnen wäre noch der innere Charakter konzentrierter Lösungen. Die mit Säuren hergestellten Präparate geben Lösungen von geringer Zähigkeit, während die mit Alkali hergestellten zähe, fadenziehende Lösungen liefern, die auch größere Klebekraft haben.

Ich suchte mich nun noch weiter mit Hilfe von Stärkeverbindungen besser zu orientieren, und wählte hierzu die Na-Stärkeverbindung als verhältnismäßig leicht herstellbar und gut löslich. Von den verschiedenen Präparaten löslicher Stärke wurden bei 70—75° 5% Lösungen gemacht, und bei 40—50° mit 10—20%iger NaOH in Reaktion gebracht. Die angewandten NaOH-Mengen variierten zwischen 10 und 60% vom Gewicht der Stärke, die Reaktionsdauer war eine

halbe Stunde. Aus den abgekühlten Lösungen wurde die Na-Stärke ausgefällt und mit Alkohol und Aether systematisch entwässert und im Vakuum getrocknet.

Die Körper sind empfindlich gegen CO_2, und werden durch Wasser auch bei niedriger Temperatur teilweise hydrolytisch gespalten. Letzterer Umstand erschwert ungemein ihre Reindarstellung. Man kann das wohl zum Teil verhindern durch Wiederauflösen in alkoholischer Natronlauge geeigneter Konzentration, doch wird damit das Filtrieren äußerst nnbequem, ohne daß zugleich Gewähr geboten wäre betreffend die Reinheit des Produktes. Die weiterhin untersuchten Präparate können somit nur für annähernd rein gelten.

Bei der Bestimmung des Na-Gehaltes der Verbindungen zeigte sich nun folgendes: Für die mit Wasser verflüssigten Stärke erhält man ziemlich unabhängig von der zugegebenen NaOH-Menge eine Natron-Stärke mit 3,4—3,7 % Na.

Die mit kalten Säuren behandelten Stärken geben Verbindungen mit 5,4—5,9% Na — offenbar Gemische von 3,5 und 6,6% Na-Stärke, und bei direkter Einwirkung von NaOH auf in CCl_4 suspendierte Stärke erhält man je nach Menge und Konzentration der angewandten NaOH 6,6—9,3 und 12—13%ige Na-Stärkeverbindungen. Die Körper mit wenig Na sind sehr leicht und voluminös und die mit mehr Na verhältnismässig schwer.

Die folgenden Zahlen sind Mittelwerte einer grösseren Reihe von Versuchen und erlauben wohl den Schluß, daß es mehrere Na-Stärkeverbindungen gibt und die weitere Annahme, daß die weniger aufgespaltenen Stärken die Körper mit weniger Na und die weiter zerfallenen die an Na reicheren Verbindungen geben. Freilich besteht die Möglichkeit, daß es nicht wahre Na-Stärken sind, sondern Körper, die Na mechanisch durch Adsorption zurückhalten. Es wird versucht werden, das Na durch andere Elemente zu ersetzen.

Die mit überhitztem Wasser bereitete lösliche Stärke könnte hiernach gewissermaßen als die best konservierte angesehen werden, es folgen dann die mit Diastase verflüssigten, durch Säuren hergestellten und schließlich die durch Alkalien erkaltenen. Bei der Untersuchung nach den früher erwähnten Eigenschaften hin wurden folgende Mittelwerte erhalten:

Für die Stärke mit:	R. W. 10%-Lösg.	α_D	Formel etwa:
3,6% Na	38,5—39,5	164	$(C_{24}H_{39}O_{20}Na)n_1$
6,6 „	43,0—44,0	145	$(C_{24}H_{38}O_{20}Na_2)n_2$
9,6 „	43,8—44,4	141	$(C_{24}H_{37}O_{20}Na_3)n_3$
12,5 „	46,6—46,8	114	$(C_{24}H_{36}O_{20}Na_4)n_4$.

Ich habe mir erlaubt, entsprechende Formeln hinzuzudenken, obgleich eine Anwendung molekulartheoretische Betrachtung auf Stärke nicht recht zulässig ist. Hier wurden die Untersuchungen zunächst wegen Zeitmangels abgebrochen; fortgesetzt werden Versuche über Tauglichkeit löslicher Stärken als plastische Massen.

Wenn meine Versuche zu keinerlei sicheren, beachtenswerten Ergebnissen geführt haben, so liegt das wohl zum großen Teil in der Natur des Ausgangsmaterials begründet. Das Studium der nat. Stärke hat bisher trotz großer aufgewandter Arbeit zu keinerlei sicheren Resultaten geführt, fast jeder Forscher hat zu den bestehenden Ansichten eine neue hinzugefügt. Die allgemeine Definition, wonach die Stärke ein Komplex verschiedener Kondensationsprodukte von Maltosanen und Glucosen mit wechselndem Gehalt von Mineralsubstanzen sei, charakterisiert bestens ihre Unheitlichkeit.

Wenn nun das Ausgangsmaterial zur Gewinnung löslicher Stärken eine komplizierte Substanz ist, so kann man von der Einwirkung verschiedener Agentien — solange man nicht auf Endprodukte hinarbeitet — eigentlich wieder nur Körpergemische erwarten, in denen freilich ein Körper so weit überwiegen mag, daß er dem ganzen System seinen Charakter aufprägt.

Zelluloseazetate und andere organische Säureester der Zellulose.

Von E. J. Fischer. (Schluß.)

2. Frankreich.

Pat.-Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
243 546	1894	Croß und Bevan	Herstellung von Zelluloseestern.	
280 248 u. Zus.-P.	1898 1898	Graf Henckel-Donnersmarck	Herstellung von Zellulosetetrazetat.	
282 320	1899	Croß	Herstellung von Zellulosetetrazetat.	
308 506	1901	Sthamer	Darstellung einer azetylierten Hydrozellulose.	
316 500	1901	L. Landsberg	Herstellung von Zelluloseazetat.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung dienen die verschiedenen Phosphorsäuren.
317 007	1901	Fr. Bayer & Co.	„ „	Zellulose wird mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure auf 40—50° erhitzt. Es wird eine alkohollösliche Azetylzellulose erhalten.
317 008	1901	Soc. anonyme des Produits Fr. Bayer & Co.	Herstellung zelluloidähnlicher Materialien u. photographischer Films.	Hierzu dient eine Lösung von Azetylzellulose und Kampfer in Chloroform oder Eisessig.
319 724	1902	L. Lederer	Herstellung von Zelluloseazetat.	Zelluloseazetat wird in Phenol, Chloralhydrat etc., mit oder ohne Zusatz von Terpentin, Kampher usw., oder von Metallsalzen oder -oxyden, gelöst.
319 848	1902	„ „	„ „	Zellulose wird mit geringer Menge Schwefelsäure enthaltendem Eisessig auf 50° erhitzt, abgekühlt, und zu dem so erhaltenen Hydrozellulosegemisch etwas Essigsäureanhydrid zugesetzt.
320 885	1902	„ „	Oberflächliche Azetylierung der Zellulose.	
324 121	1902	Schmerber und Morane	Zelluloidähnliches Produkt.	Aus Mischungen von Nitrozellulose und Azetylzellulose erhaltenes Produkt.

Pat.-Nr.	Schutz-frist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
324 862	1902	Little, Walker und Mork	Gewinnung von Säureestern der Zellulose.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung der Zellulose dienen Phenolsulfosäure und phenolsulfosaures Natrium, auch Naphtholsulfosäure.
330 714	1903	L. Lederer	Herstellung geformter Gegenstände aus Azetylzellulose.	Zelluloseazetatlösungen treten in eine, die Azetylzellulose zum Erstarren bringende Flüssigkeit.
341 007	1904	Société anonyme des Produits Fréd. Bayer & Co.	Neues Druckverfahren.	Besteht in der Anwendung nach Franz. Pat. 317 007 hergest. alkohollöslicher Zelluloseazetate als Ersatz für Verdickungs-, bezw. Fixierungsmittel (z. B. Albumin, Gummi, Stärke etc.)
345 764	1904	Chemische Fabrik Flora	Direkte Umwandlung von Baumwolle oder Zellulose in Zelluloseazetate.	
347 906	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Azetylieren von Zellulose.	Es wird Essigsäureanhydrid neben Azetylchlorid benutzt in Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure oder organischen Sulfosäuren nebst indifferenten Flüssigkeiten, welche das Lösen der Azetylzellulose verhindern (z. B. Benzin, Aether).
352 897	1904	L. Lederer	Herstellung von Lacken und Firnissen.	
354 292	1905	C. Chatelineau und R. Fleury	Plastische, durchsichtige Masse zur Erzeugung von Films etc.	Behandeln von Kasein mit einem Phenol mit Zusatz von Nitrozellulose oder Azetylzellulose, ev. auch mit Zusatz von Kampfer.
358 079	1905	G. W. Miles	Herstellung v. Zellulosederivaten.	
362 721	1906	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Verfahren zum Färben v. Fäden u. Geweben aus Zelluloseazetat.	
368 738	1906	" "	Darstellung von Zelluloseestern der Fettreihe.	Die Veresterung der Zellulose erfolgt durch Essigsäureanhydrid oder andere Säureanhydride in Gegenwart von Chloressigsäuren.
368 766	1906	L. Lederer	Herstellung v. gemischten Zelluloseestern und künstlicher Seide	Nitrozellulose wird durch Säurechloride oder Anhydride in die entsprechenden Ester übergeführt.
369 123	1906	Knoll & Co.	Darstellung saurer Derivate der Zellulose.	
371 356	1906	L. Lederer	Abscheiden gemischter Zelluloseester aus ihren Lösungen.	Hierzu dient Tetrachlorkohlenstoff.
371 357	1906	" "	Konservieren u. Verwenden azidylierter Zelluloselösungen.	Die schädliche Wirkung des Kondensationsmittels wird durch Zusatz von basischen Substanzen oder neutralen Stoffen aufgehoben.
371 358	1906	" "	Photographische Emulsionen.	
371 447	1906	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung neuer Zelluloseazetylderivate.	Azetonlösliche Produkte werden erhalten, wenn chloroformlösliche Tri- oder Tetraazetylzellulose mit Mineral- oder organischen Säuren behandelt werden.
373 994	1907	Knoll & Co.	Herstellung von Säureestern der Zellulose oder verwandter Substanzen.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung dienen einbasische Mineralsäuren oder neutrale Salze (z. B. Salzsäure bezw. Ferrosulfat.)
374 370	1907	L. Lederer	Darstellung von Zelluloseestern.	Die Azetylierung wird bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen.
376 262	1907	J. P. Bemberg Akt.-Ges.	Darstellung von Zelluloseformiat.	Zellulose wird in Gegenwart wasserentziehender Säuren, z. B. Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure, mit Ameisensäure zusammengebracht.
376 578	1908	Knoll & Co.	Darstellung von Zelluloseverbindungen und deren Lösungen.	
377 010	1907	L. Lederer	Herstellung von zelluloidähnlichen Stoffen.	An Stelle des Kampfers im Zelluloid treten Chloralhydrat und Chloralalkoholat, an Stelle der Nitrozellulose Gemische aus Zellulosenitraten und Zelluloseestern organischer Säuren (z. B. Zelluloseazetate.)
383 636	1907	Knoll & Co.	Färben von Azetylzellulose.	
385 179	1907	Soc. anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques	Veresterung von Zellulose durch Säuren der Fettreihe.	Zellulose wird bei Gegenwart von Zinkchlorid und Temperaturen zwischen 65—70° mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Fettsäure zusammengebracht.
385 180	1905	Soc. anonyme d'Explosifs et de Produits Chimiques	Veresterung von Zellulose durch Säuren der Fettreihe.	Zur Vermeidung der zersetzenden Wirkung der Schwefelsäure bei der Azetylierung wird Sulfoessigsäure angewendet.
397 429	1908	B. Manissadjian	Herstellung von Formen und Matrizen aus Zelluloseazetat.	Zelluloseazetat wird durch ein Lösungsmittel in eine plastische Masse verwandelt, die, je nach dem Gebrauch des Endproduktes, mit Erweichungsmitteln, z. B. Rizinusöl usw. gemischt wird.
400 652	1909	Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Darstellung technisch wertvoller Zelluloseazetatlösungen.	
402 072	1909	L. Lederer	Darst. v. Zelluloseverbindungen.	
402 083	1909	" "	Erzielung einer großen Weichheit und Geschmeidigkeit bei Produkten a. Zelluloseazetat.	
405 293	1909	Nitritfabrik A.-G.	Darstell. von Zelluloseformiat.	Zellulose wird in Schwefelsäure von 55° Bé. gelöst, wieder ausgefällt, gewaschen und in Ameisensäure gelöst, oder es wird jene in einem Gemisch von Chlorzink und Ameisensäure aufgelöst.
409 465	1909	V. J. A. Pauthonier	Darstellung neuer Zelluloseazetylderivate durch direkte Umwandlung natürl. Zellulose.	
409 557	1909	P. Breteau und H. Leroux	Herstellung einer plast. zelluloidähnlichen Masse.	
411 126	1909	H. J. G. Reeser	Darstellung v. Blättchen usw. aus Zelluloseazetat.	



Pat.-Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
411 298	1910	C. Mijnssen	Darstell. von Azetylzellulose-platten z. elektrischen Isolierung und für photogr. Zwecke.	
412 503	1910	Knoll & Co.	Darstell. von Azetylzellulose-häutchen.	
412 797 und 1. Zus.-P. 12 388	1910 1910	A. Eichengrün.	Darstellung von Azetylzellulose-lösungen und ähnlichen Massen.	Gewisse Zelluloseazetate, insbes. azetonlösliche, lösen sich beim Erhitzen in Flüssigkeitsgemischen auf, deren Einzelflüssigkeiten keine Lösungsmittel für Zelluloseazetat sind. Durch Zusatz von Stoffen, welche ähnlich wie Kampfer auf Nitrozellulose wirken, entstehen beim Erkalten formbare Massen.
413 657	1910	W. Merckens und H. B. Manissadjian	Unentzündliche plastische Masse.	
413 671	19'0	H. Dreyfus	Darstellung von Zellulose-derivaten.	Azetate, Propionate und Formiate der Zellulose werden durch Einwirkung der betreffenden organ. Säureanhydride in Gegenwart von Bleikammerkrystallen auf Zellulose hergestellt.
414 679	1910	W. Merckens und H. B. Manissadjian	Darstellg. unentzündbarer plast. Massen und ihre Verwertung.	
415 517	1910	W. G. Lindsay	Darst. unentzündbarer Produkte aus Zelluloseazetat.	Azetylzellulose wird mit Triphenylphosphat und Azeton vermischt: die erhaltene Lösung wird auf plast. Massen weiter verarbeitet.
415 518	1910	„ „	Azetylzellulose-Produkte.	Zusatz von Hornstoff zu einer Mischung oder Lösung, welche Azetylzellulose enthält, verbessert die Haltbarkeit und Festigkeit der daraus gefertigten Produkte.
416 752	1910	H. S. Mork	Darst. v. Zelluloseestern und ihre Behandlung.	
417 250	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darst. v. Zelluloseverbindungen.	
417 274	1910	„ „ „	Darst. von Zelluloseestern und daraus abgeleiteten Produkten.	Zelluloseazetate, welche sich in Azeton lösen, entstehen durch Behandlung von Zellulose, Hydrozellulose etc. mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart eines Säuresulfates eines primären aromat. Amins (z. B. o-Toluidinbisulfat).
417 319	1910	H. Walker	Lösungsmittel für Zelluloseester.	Die Lösungsfähigkeit des Azetylentetrachlorids wird durch Zusatz von Methyl- oder Aethylalkohol in begrenzten Mengen erhöht.
418 309	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darst. von Zelluloseazetat-lösungen.	
418 744	1910	A. Eichengrün	Herstellung eines plastischen Zelluloseazetats.	Die Herstellung erfolgt durch Zusatz von grossen Mengen Füllstoffen in Pulverform zu Zelluloseazetat bei Gegenwart von Erweichungsmitteln.
419 530 u. Zus.-P. 13 237	1910 1910	A. Eichengrün	Darst. zelluloidartiger Massen aus Azetylzellulose.	
421 843	1910	G. Couvert	Zelluloseazetat zur Fabrikation von Kämmen u. dgl.	Die beim Stehen einer Lösung des Zelluloseazetats in Tetrachloräthan gebildete gelatinöse Masse liefert beim Trocknen bei 50° C. eine nicht entflammbare, plastische Masse.
422 542	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darst. von Zelluloseformiaten.	
423 774	1910	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken-Akt.-Ges.	Herst. eines nichtentflammbaren Zelluloidersatzes.	Ameisensäureester der Zellulose, oder deren Phosphorformiate, werden aus ihren Lösungen in Ameisensäure durch Fällungsmittel, z. B. Amylazetat, gefällt. Die abgeschiedene Masse wird unter Druck gemahlen, mit Kampfer vermischt und wie Zelluloid weiter behandelt.
425 900	1911	A. Wohl	Zelluloseesterlösungen und ihre Herstellung.	
426 436	1911	Chemische Fabrik von Heyden	Herstellung von Kunstseide aus Zelluloseestern der Zellulose.	Ein vollständiges Eindringen der Koagulationsflüssigkeit in den Azetatfaden wird bewirkt, wenn der Esterlösung vorher eine gewisse Menge einer Flüssigkeit zugesetzt wird, welche für den Ester kein Lösungsmittel, aber mit dem Lösungsmittel mischbar ist.
427 265	1911	Soc. l'Oyonnithe	Darstellung von Zelluloseazetat.	Durch Einwirkung eines Gemisches von Eisessig und Essigsäureanhydrid, dem Ammoniumbisulfat zugesetzt ist, auf Zellulose, entsteht ein Zelluloseazetat, das azetonlöslich ist.
427 445	1911	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung gefärbter azidylierter Zellulosederivate.	
427 804	1910	Comp. Franç. du Celluloid	Nicht entflammbares plast. Material aus Zelluloseazetat.	Mischung von Zelluloseazetat mit dem Monoazetylderivat des Aethylamins.
428 069	1911	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken-Akt.-Ges.	Umwandlg. d. Zelluloseformiate oder ihrer ameisensaurer Lösungen in plastische feste Lösungen mittels Milchsäure.	
428 554	1910	H. Danzer	Verbesserte Darstellung von Zelluloseestern.	Die Löslichkeit der Zelluloseester soll bei ihrer Darstellung durch Zusatz von etwas Alkohol vermehrt werden.
429 788	1911	Leduc, Heintz & Cie.	Bereitung von Firnis mittels Zelluloseestern.	
430 606	1911	C. E. Dreyfus	Darst. der Zelluloseester.	
432 046	1911	„ „	Zelluloseester und ihre Umwandlungsprodukte.	
432 047	1911	„ „	Unentzündbares Zelluloid.	
432 264	1911	„ „	Unentzündliches Zelluloid aus Lösungen der Zelluloseester.	
432 751	1911	L'Oyonnaxienne	Zelluloseazetat und plast. Stoffe aus demselben.	



8. England.

Pat.-Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
9 676	1894	C. F. Croß und E. J. Bevan	Zellulosazetat.	
18 283	1898	C. O. Weber, C. F. Croß u. Frankenburg	Herstellung von Zellulosetetrazetat.	
22 029	1898	C. O. Weber, C. F. Croß u, Frankenburg	Herstellung von Zelluloseazetat.	
21 628	1901	Fr. Bayer & Co.	Herstellung eines Triazetylderivates der Zellulose.	Zellulose wird mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels und Eisessig behandelt.
2 264	1902	The British Thomson-Houston Co. Ltd.	Isolierstoff für elektrische Zwecke.	
4 863	1903	J. Schmerber und L. Morane	Herstellung von Zelluloid.	Ein weniger verbrennliches Zelluloid entsteht durch Zusatz von Zelluloseazetat zum Nitrozellulose-Kampfergemisch.
10 243	1903	R. M. Balston und F. F. Briggs	Gewinnung eines löslichen azetylierten Zellulosederivates.	Als Kondensationsmittel bei der Azetylierung dient eine kleine Menge Phosphoroxychlorid.
24 083	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Herstellung azetylierter Zellulose.	
9 998	1905	Chem. Fabrik Flora	Direkte Umwandlung von Baumwolle oder Zellulose in Zelluloseazetate.	Ein Gemisch von Zellulose, Eisessig und Essigsäureanhydrid wird bei Gegenwart von Dimethylsulfat erhitzt.
14 255	1906	Akt.-Ges. für Anilin-Fabrikation	Darstellung von Zelluloseestern der Fettsäuren	
19 107	1906	L. Lederer	Darstellung von Zelluloseverbindungen und deren Verwendung.	
26 502	1906	„ „	Darstellung azidylierter Zelluloselösungen.	
2 026	1907	Knoll & Co.	Darstellung von Zelluloseestern aus Zellulose oder ihren Umsetzungsprodukten.	
2 511	1907	J. P. Bemberg Akt.-Ges.	Darstellung einer Zelluloseverbindung.	
3 103	1907	L. Lederer	Darstellung von Zelluloseestern.	
5 016	1907	C. F. Croß und J. F. Briggs	Darstellung von Zelluloseprodukten.	Niedriger azetylierte Zellulosen entstehen durch Behandeln der Zellulose mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid, Zinkchlorid und Essigsäure. Hierauf wird noch eine Zeit lang bei 35—40° C. erwärmt, sodann das Produkt ausgewaschen.
8 369	1907	Knoll & Co.	Darstellung von Zellulosederivaten.	
8 727	1908	„ „	Darstellung von Zellulosederivaten und deren Lösungen.	
19 735	1908	Meyer	Behandeln von Nitro- und Azetylzellulose zwecks Darstellung plastischer Massen.	
7 743	1909	Knoll & Co.	Behandeln von Azetylzellulose zwecks Erhöhung d. Elastizität und des Absorptionsvermögens für Farbstoffe.	
8 945	1909	Lederer	Darstellung von Gegenständen aus Zelluloseazetate.	
11 625	1909	„	Darstellung von Zelluloseverbindungen.	
12 976	1909	Reeser	Darstellung von Gegenständen aus Zelluloseazetat.	Aus einer durch Erhitzen von azetonlöslicher Azetylzellulose mit einer Mischung aus gleichen Teilen Benzin und Alkohol erhaltenen Lösung scheidet sich beim Abkühlen eine Masse ab, die durch Mischen mit Kampfer und Erhitzen beim Abkühlen zelluloidähnlich wird.
17 036	1909	v. Kapff u. Nitrit-Fabrik Akt.-Ges.	Darstellung von Zelluloseformiat.	
27 102	1909	Pauthonier	Darstellung von Zelluloseazetylderivaten.	Bei der Einwirkung von Sulfofettsäuren und Essigsäureanhydrid auf Zellulose entstehen neue Azetylzellulosen.
476	1910	Mijnssen	Darstellung von Azetylzelluloseblättchen.	
1 441	1910	Eichengrün	Darstellung von Lösungen und Gegenständen aus Zelluloseazetaten.	Azetylzelluloselösungen entstehen durch Behandeln von Azetylzellulose in einer Mischung heisser Lösungsmittel (Alkohol + Benzol oder Methylalkohol + Toluol). Durch Zusatz von Kampfer oder dessen Ersatzmitteln werden homogene Massen gebildet.
3 559	1910	Knoll & Co.	Darstellung von Films aus Azetylzellulose.	
4 959	1910	Eichengrün	Herztellung glänzender Ueberzüge od. Schichten aus Azetylzellulose.	
8 646 8 647	1910 1910	Merckens und Manissadjian	Darstellung einer unentzündlichen zelluloidähnlichen Masse sowie nicht brennbarer durchsichtiger Films.	Ein derartiger Film besteht einerseits aus einem Doppelester der Zellulose an Stelle von reinem Zelluloseazetat, d. h. aus einem Zelluloseester mit verschiedenen Säureradikalen (Zelluloseschwefelsäureazetat) und andrerseits aus Phenolestern usw.

Pat.-Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
14 271	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Herstellung von Azetylderivaten der Zellulose.	
14 364	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung von Zelluloseverbindungen aus Zelluloseestern.	
16 932	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bauer & Co.	Darstellung von Lösungen von Zelluloseestern.	Die in Chloroform löslichen, in Azeton nur teilweise und schwierig löslichen Ester lösen sich beim Erhitzen mit einer Mischung von Alkohol und Dichloräthylen sehr leicht.
18 076	1910	Eichengrün	Herstellung von Azetylzelluloseschichten.	
18 189	1910	„	Darstellung preßbarer und formbarer Massen.	
20 672	1910	Mork	Darstellung v. Zelluloseazetaten.	
24 980	1910	Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Herstellung von Zelluloseformiaten.	
27 258	1910	Eichengrün	Herstellung zelloidartiger Massen aus Azetylzellulose.	
28 848	1910	Seaton-Snowdon & Young	Darstellung bezw. Behandlung von Zelluloseazetaten zur Unverbrennlichmachung.	
29 246	1910	Verein. Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.	Darst. von nicht entzündlichem zelluloidähnlichem Material.	
1 556	1911	Farbenfabriken vorm. Fr Bayer & Co.	Darstellung gefärbter Zelluloseazidylderivate.	
3 139	1911	A. Wohl	Herstellung von Lösungen aus Zelluloseestern.	Als Lösungsmittel dient Formylazetat, das mit Zelluloseazetaten, insbesondere mit azetonlöslichen, konzentrierte Lösungen bildet
3 973	1911	Chemische Fabrik v. Heyden Akt.-Ges.	Herstellung künstlicher Seide aus Fettsäureestern der Zellulose.	
6 241	1911	Verein. Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.	Darstellung von Formylzellulose.	
8 313	1911	„ „	Umwandlung von Zelluloseformylestern oder deren ameisensauren Lösungen in plastische Massen.	Als Lösungsmittel für Zelluloseazetat dient Milchsäure. Durch Lösen von Formylzellulose in Ameisensäure, Vermischen mit Milchsäure und Abdestillieren der Ameisensäure im Vakuum entsteht als Rückstand eine feste plastische Masse.
11 728	1911	Doerflinger	Darstellung von Lösungen der Zelluloseester.	
22 237	1911	Akt.-Ges. f. Anilin-Fabrikation	Darstellung von Zellulosederivaten.	
25 893	1911	Soc. chimique des Usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier	Azetylierung von Zellulosematerialien.	

4. Amerika (V. St.)

Pat.-Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
627 031	1899	C. O. Weber und C. F. Croß	Herstellung von Zellulosetetrazetat.	
632 605	1899	C. O. Weber und C. F. Croß	Darstellung von Zelluloseestern.	
692 497	1902	M. C. L. Althausse	Darstellung von Azetylzellulose.	Hydrozellulose wird mit Eisessig und Azetylchlorid bei Gegenwart von Schwefelsäure behandelt.
692 775	1902	„ „	Färben von Zelluloseazetat.	
708 456	1902	B. W. Boesch	Darstellung von Zelluloseazetat.	Zellulosexanthogensaures Alkali wird mit einem organischen Säurechlorid in Wechselwirkung gebracht.
708 457	1902	„ „	Reinigung von Zelluloseestern.	
709 922	1902	H. S. Mork, A. D. Little u. W. H. Walker	Darstellung von Zelluloseestern.	
712 200	1902	H. S. Mork, A. D. Little u. W. H. Walker	Künstliche Seide.	
733 729	1903	G. W. Miles	Herstellung von Zellulosestern.	Zellulose, Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure werden gemischt auf 70° erhitzt.
734 123	1903	A. Eichengrün und Th. Becker (Fr. Bayer & Co.)	Azetylzellulose.	
774 713 774 714	1904 1904	W. H. Walker	Herstellung von Ersatzmitteln für Horn, Zelluloid usw.	Zelluloseazetat wird unter Druck mit einem Phenol, z. B. Thymol erhitzt. Ein Zusatz von Rizinusöl kann event. erfolgen.
790 565	1905	A. Eichengrün und Th. Becker (Fr. Bayer & Co.)	Herstellnng von Triazetylzellulose.	
804 960	1905	Lederer		
809 935	1903	A. Eichengrün und Th. Becker (Fr. Bayer & Co.)	Zelluloseazetate.	



Pat.-Nr.	Schutzfrist datiert ab	Patentinhaber	Patenttitel	Kurze Inhaltsangabe der Patente
812 098	1904	Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Darstellung von Azetylverbindungen der Zellulose.	
826 229	1906	A. Corti	Gewinnung von Zelluloseazetat.	Zellulose wird mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Dimethylsulfat unter Erhitzen zusammengebracht.
838 350	1904	G. H. Miles	Darstellung eines Zellulosederivates.	Zellulose wird mit Eisessig, einem Kondensationsmittel und Essigsäureanhydrid bis zur genügenden Azetylierung behandelt, dann soviel Wasser zugesetzt, daß nur eine unvollständige Hydratisierung stattfinden kann und hierauf mit Wasser ausgefällt.
854 374	1907	H. S. Mork und Chemical Products Co.	Darstellung von Zelluloseestern.	Hydrozellulose, welche aus Zellulose durch Behandeln mit Eisessig und einem Kondensationsmittel hergestellt wurde, wird bei gewöhnlicher Temperatur durch in Benzin gelöstes Essigsäureanhydrid azetyliert. Es wird Triazetat gebildet.
891 218	1907	E. Knoevenagel. H. Lebach, u. Badische Anilin- und Soda-Fabrik	Zelluloseverbindung.	
902 093	1906	L. Lederer	Abscheiden von Zelluloseestern aus Lösungen.	
920 828	1907	Ch. F. Croß und J. F. Briggs	Darstellung von Zellulosederivaten.	
922 340	1909	A. Schloß u. Fürst Guido Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke	Darstellung von Gegegständen aus Zelluloseazetat.	
953 677	1909	S. v. Kapff	Zelluloseformiat.	
954 310	1905	L. Lederer	Darstellung von mit Azetylzellulose überzogenem Stoff.	
955 082	1909	S. v. Kapff	Darstellung v. Zelluloseformiat.	
972 464	1910	H. S. Mork und Chemical Products Co.	Behandeln von Zelluloseestern.	Als vorteilhaftes Lösungsmittel für Zelluloseazetat wird Methylformiat (Siedep. 32°) vorgeschlagen, dem unter Umständen auch weniger flüchtige Mittel, z. B. Azetylentetrachlorid, Phenol, aber auch in Methylformiat nicht lösliche Stoffe, z. B. Benzol, zugesetzt werden können.
979 966	1910	E. Knoevenagel	Färben von Azetylzellulose.	Azetylzellulosen nehmen Phenole, selbst aus verdünnten, wässrigen Lösungen leicht auf. In diesem Zustande lassen sich die Azetylzellulosen durch Kuppeln mit wässrigen Lösungen von Diazoniumsalzen färben.
981 574	1909	„	Behandeln von Azetylzellulose zum Zwecke der Erhöhung der Elastizität und Aufnahmefähigkeit für Farbstoffe.	Die Azetylzellulose wird mit wässriger Salzsäure vorbehandelt, deren Ueberschuß nachher entfernt wird, und alsdann mit wässriger Farbstofflösung zusammengebracht.
988 965	1910	The Becker und Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Lösungsmittel für Azetylzellulose.	Das Zelluloseazetat wird mit einem Gemisch von Alkohol und Dichlorätylen in Gegenwart organischer Lösungsmittel behandelt, welche bereits als solche für Zelluloseester dienen.
994 738	1911	E. Friedmann und Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.	Darstellung von gefärbten Säure-Zelluloseverbindungen.	Die Azidylverbindungen von gefärbter Zellulose werden mit azydilierenden Mitteln behandelt. Als Farbstoffe kommen nur säurebeständige, wie Algol, Indanthren, Rosanthren usw. in Betracht.
999 236	1906	L. Lederer	Herstellung von Zelluloseestern in bestimmten Formen.	
999 490	1907	C. Ellis und Ellis-Foster Comp	Zelluloseesterverbindung.	Zelluloidähnliche plastische Massen werden aus einem Zelluloseester und einer Chlorverbindung eines Oeles, z. B. Rizinusöl, erhalten.
1 002 408	1907	E. Knoevenagel	Färben von Azetylzellulose.	
1 005 454	1909	C. Mijnssen	Azetylzelluloseblätter.	
1 009 116	1908	W. H. Walker	Zelluloseverbindung.	

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Francis J. G. Beltzer (Paris),
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie.

(Fortsetzung.)

Das Reifen der Viskoselösungen. Der Reifungsprozeß hat den Zweck, die alkalische Lösung des Natriumzellulosexanthogenats weiter zu verflüssigen, um eine gleichmäßige, viskose und fließende Pseudolösung zu erhalten; die Verflüssigung geht allmählich vor sich, man erhält schließlich an Stelle einer gelatinösen, wenig flüssigen Masse eine fadenförmig fließende viskose Lösung, die durch sehr dünne Oeffnungen in ununterbrochenem Strahl auslaufen kann. Hat man zunächst mit dem Viskosimeter festgestellt, daß ein konstantes und regelmäßiges Ausfließen stattfindet, so macht man noch einen Gerinnungsversuch, indem man etwas Viskose in dünnem Strahl in 40%ige Essigsäure fließen läßt; erhält man hiebei einen zähen und zusammenhängenden Faden, so ist die Viskose zum Verspinnen geeignet.

Man kann den Reaktionsvorgang durch nachstehende Kurve (Fig. 5) veranschaulichen.

Anfangs der Reaktion geht die Zellulose allmählich in Lösung, man erhält zu einer gewissen Zeit eine gleich-



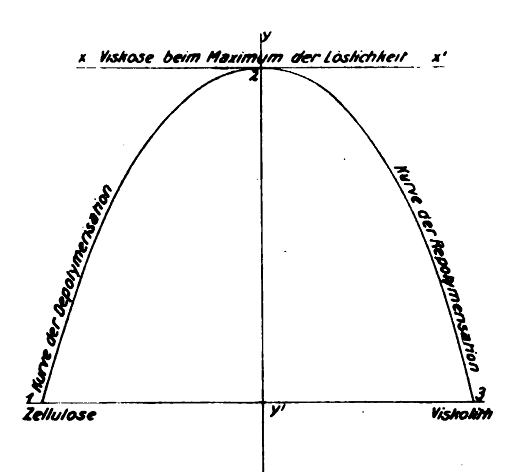


Fig. 5. Kurven der Xanthozellulose-Reaktion.
1. Beginn der Xantho-Reaktion, d. h. der Auflösung der Zellulose.
2. Maximum der Löslichkeit und Beginn der Repolymerisation.
3. Repolymerisation der Zellulose.

mäßige Pseudolösung, welche das Maximum der Löslichkeit des Zellulosexanthogenats in der alkalischen Flüssigkeit darstellt; von da ab hört die Depolymerisation der Zellulose auf und die Löslichkeit, welche im Zunehmen war, bleibt zunächst konstant; diesen Punkt muß man erfassen, um die Viskose zu verspinnen und zum Koagulieren zu bringen; man bezeichnet dann die Viskoselösung als reif.

Wenn man die schon reife Viskose bei einer Temperatur von ca. 25° C. noch länger sich selbst überläßt, so geht die Reaktion weiter und die Lösung des Natriumzellulosexanthogenats zersetzt sich nach einigen Tagen, es scheidet sich ein festes, allmählich erhärtendes Xanthat ab und schließlich erhält man einen harten Zellulosestoff, das Viskolith oder Viskosestein. Man kann annehmen, daß die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs oder Einwirkung der Kohlensäure diese langsame Koagulation der Viskose verursachen; tatsächlich erfolgt die Gerinnung in der Luft oder einer sauren Atmosphäre schneller als im luftleeren Raum; andrerseits hat R. Haller experimentell gezeigt, daß alkalische reduzierende Stoffe (wie Natrium amalgam), in geringer Menge den Viskoselösungen beigesetzt, deren Koagulierung beträchtlich verlangsamten.

Ueber Viskolith haben Croß und Bevan in ihren Arbeiten über Zellulose nähere Angaben gemacht und auch zahlreiche Verwendungsmöglichkeiten angegeben; doch ist das Material nicht von gleichbleibender Zusammensetzung und Beschaffenheit, da eine beständige Wasserabgabe stattfindet; Viskolith verbiegt sich daher und man hat es in der Spielwaren-Industrie wieder fallen gelassen. — An dieser Stelle soll nur die Fabrikation von Kunstfäden weiter berücksichtigt werden. Die gereifte Viskose lässt man durch eine Filterpresse gehen, um ungelöste Zellstoffteile etc. zu entfernen; nach dem Filtrieren kommt die Viskose in einen Behälter, den man evakuiert, um die in der zähen Masse schwebenden Luftblasen zu entfernen, da solche einem regelrechten und fortlaufenden Verspinnen schädlich sein könnten. Die so vorbehandelte Viskose wird dann durch Preßluft von 3 bis 4 Atmosphären herausgedrückt.

Nachstehende Figur 6 zeigt einen Arbeitsraum für das Reifen der Viskose. A ist ein zylindrisches Gefäß von etwa 3000 Liter Inhalt, das (wie in Figur 4 gezeigt) mit Roh-Viskose gefüllt und dann in den betr. Arbeitsraum geschoben wird, wo man bei einer Temperatur der umgebenden Luft von etwa 20° die Viskose 3 bis 4 Stunden umrührt und dann etwa 12 Stunden zur Vollendung des Reifungsprozesses sich selbst überlässt. Ist dann die Viskosimeter- sowie die Gerinnungsprobe mit 40%iger Essigsäure gut ausgefallen,

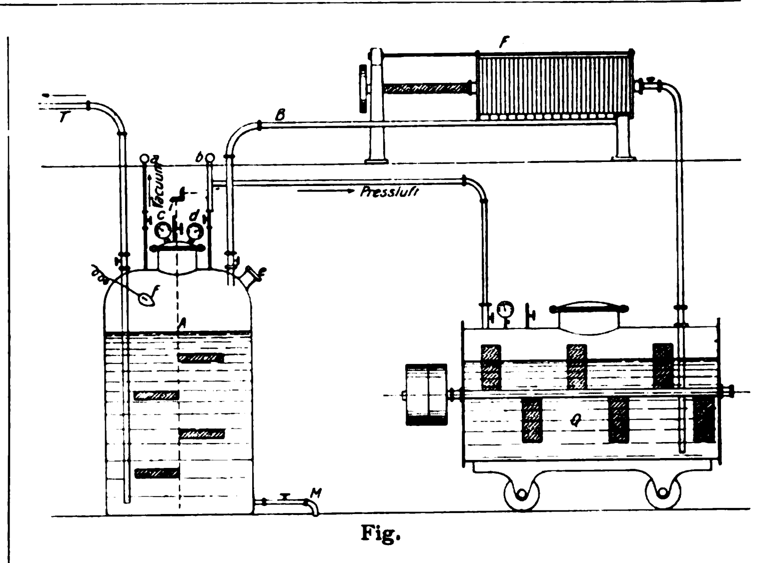


Fig.

so läßt man die Viskose die (mit einer speziell geeigneten Leinwand versehene) Filterpresse F passieren, von wo sie durch das Rohr B in den Behälter A gelangt, der ungefähr den gleichen Fassungsraum hat wie A (ca. 3000 Liter Inhalt); hier werden durch Evakuieren die Luftblasen entfernt; a ist das Evakuierungsrohr, c ein Manometer für den luftverdünnten Raum, e ein Lichtloch, um das Ende der Operation zu erkennen, f eine elektrische Glühlampe, die gestattet, das Innere des Behälters zu erleuchten. Beim Evakuieren treten die Luftblasen an die Oberfläche der Viskose und zerplatzen, indem sich eine Art Schaum bildet; glaubt man, daß die Oberfläche der Flüssigkeit von diesem Schaum genügend befreit ist — nach etwa 2—3stündigem Evakuieren —, so stellt man das letztere ab und lässt durch Rohr b Preßluft eintreten, deren Spannung am Manometer d gemessen wird; die gereifte und von Luftblasen befreite Viskose wird dann durch Rohr T nach den Spinntischen gedrückt.

Das Evakuierungsgefäß A ist öfters mit mechanischem Rührwerk versehen, was recht zweckmäßig ist, um eine gleichmäßige und luftfreie Lösung zu erhalten; eine solche Vorrichtung wird durch Fig. 7 veranschaulicht.

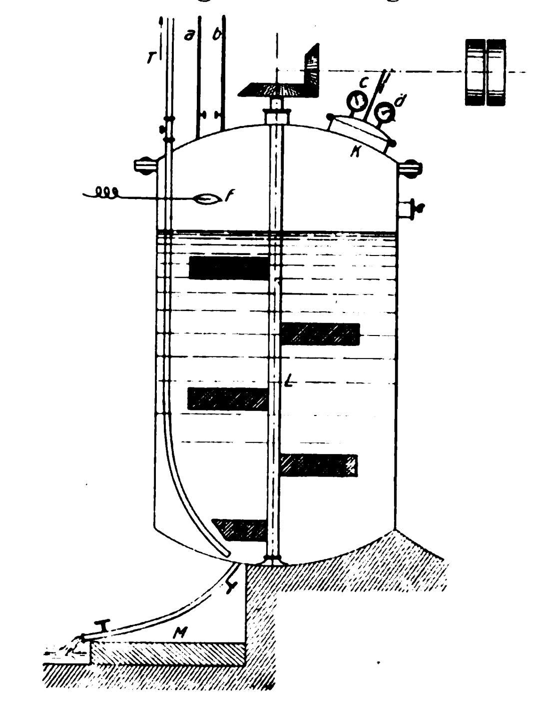


Fig. 7. Evakuierungsgefäß mit mechanischem Rührwerk.

4. Verspinnen und Koagulieren der Fäden. Zum Beginne dieses Abschnittes soll zunächst ein Blick auf die Vorgänge beim Verspinnen der Viskoselösungen geworfen werden.



Bei Herstellung der löslichen Alkalizellulosexanthogenate **verwendet man etwas mehr Alkali und** Schwefelkohlenstoff, als theoretisch erforderlich ist, da man den Polimerisationsgrad der Zellulosen nicht kennt und jedenfalls die Reaktion zu Ende führen. d. h. die Zellulose in Lösung bringen will. Offensichtlich treten daher neben der **Hauptreaktion** noch sekundäre Reaktionen ein An der **Reaktion nehmen teil**:

Kohlensäure CO_2
Schwefelkohlenstoff CS_2
Natronlauge NaOH.

Die **Sulfthiokohlensäure** $CS<^{SH}_{OH}$, die Muttersubstanz der Xanthate, bildet sich notwendiger Weise bei der Reaktion, andrerseits kann sich **Orthokohlensäure** $CO<^{OH}_{OH}$ bilden. Aus der letzteren kann man — durch sukzessiven Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel — die folgenden Verbindungen ableiten:

Monosulf-Kohlensäure $CS<^{OH}_{OH}$

Thio-Kohlensäure $CO<^{SH}_{OH}$

Sulfthio-Kohlensäure $CS<^{SH}_{OH}$

Dithio-Kohlensäure $CO<^{SH}_{SH}$

Sulf-Dithio-Kohlensäure $SC<^{SH}_{SH}$

Da bei Herstellung von Zellulosexanthogenat ein Ueberschuß von Natronlauge und auch ein geringer Ueberschuß von Schwefelkohlenstoff zur Anwendung gelangen und da Schwefelkohlenstoff allmählich auf Alkali einwirkt unter Bildung von Karbonaten und Sulfokarbonaten, so ist zunächst Anlaß zu folgender Nebenreaktion gegeben:

$$3\,CS_2 + 6\,NaOH = Na_2CO_3 + 2\,Na_2CS_3 + 3\,H_2O.$$

Weiterhin erzeugen die gebildeten Karbonate und Sulfokarbonate eine ganze Anzahl von Verbindungen, welche sich von den oben angeführten Säuren und Alkalipolysulfureten ableiten. Daher bilden sich — gleichzeitig mit dem gewünschten Natriumzellulosexanthogenat — die ganze Reihe der Karbonate, Thiokarbonate, Sulfokarbonate, Alkalipolysulfide etc., welche die Flüssigkeit braun färben; durch Einwirkung des Luftsauerstoffs erfolgt Oxydation der Sulfokarbonate zu Oxysulfiden und Polysulfiden.

In der Lösung befinden sich daher – in größerer oder geringerer Menge – eine Reihe geschwefelter Verbindungen, welche durch Säuren — schon durch die Kohlensäure der Luft — zersetzt werden; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, während sich Schwefel abscheidet; letzterer geht — unter Bildung von Alkalipolysulfiden — wieder in Lösung, wenn ein Ueberschuß von Natronlauge vorhanden ist. Wenn die Oxydation der verdünnten Lösungen an der Luft nicht zu weit getrieben wird, so kann sogar manchmal Regeneration des Schwefelkohlenstoffs stattfinden. Ausserdem zersetzen sich bekanntlich verdünnte Lösungen von Sulfokarbonaten allmählich unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Natriumkarbonat:

$$Na_2CS_3 + 3\,H_2O = 3\,H_2S + Na_2CO_3.$$

Aehnliche Zersetzungen gehen bei der Herstellung der Natriumzellulosexanthogenate vor sich. Für die Hauptreaktion kann man die Gleichung aufstellen:

$$C_6H_{10}O_5 + 2\,NaOH + CS_2 = CS<^{O\cdot C_6H_9O_4\,\cdot\,NaOH}_{SNa} + H_2O$$

In verdünnter Lösung geht dieses Doppelsalz über in einfaches:

$$CS<^{O\cdot C_6H_9O_4\cdot NaOH}_{SNa} + H_2O = CS<^{OC_6H_9O_4\;\;H_2O}_{SNa} + NaOH.$$

Aus der gebildeten Verbindung wird durch Wärme Zellulosehydrat regeneriert:

$$2\,CS<^{O\cdot C_6H_9O_4\cdot H_2O}_{SNa} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + Na_2CS_3 + H_2S + CO_2$$

Nebenbei wirkt überschüssige Natronlauge auf den in geringem Ueberschuß vorhandenen Schwefelkohlenstoff ein:

$$3\,CS_2 + 6\,NaOH = Na_2CO_3 + 2\,Na_2CS_3 + 3\,H_2O.$$

Ferner zersetzen sich die verdünnten Lösungen von Na_2CS_3 unter Bildung von Na_2CO_3 und H_2S, und es entstehen durch Einwirkung des Luftsauerstoffs Polysulfide und Oxysulfide. — Wenn man nun die Lösung durch eine Mineralsäure (Schwefelsäure oder Salzsäure) oder saure Salze (Natrium- oder Kaliumbisulfat) zersetzt, so geht folgende Reaktion vor sich:

$$2\,CS<^{O\cdot C_6H_9O_4\cdot H_2O}_{SNa} + H_2SO_4 + H_2O$$
$$= 2\,C_6H_{12}O_6 + Na_2SO_4 + 4\,H_2S + 2\,CO_2$$
(Hydratzellulose).

Die gleichzeitig vorhandenen Polysulfide werden durch die Säure zersetzt unter Bildung einer entsprechenden Menge Schwefel, der teilweise in dem Koagulationsbad sich abscheidet, den man aber auch in den Kunstfäden aus der regenerierten Zellulose findet. Diese Nebenreaktion kann im allgemeinen durch die Gleichung ausgedrückt werden: $Na_2S_n + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S + S_{n-1}$.

Speziell für Natriumpentasulfid ergibt sich die Gleichung:

$$Na_2S_5 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2S + S_4.$$

Ein großer Uebelstand der aus Viskose regenerierten Zellulosekunstfäden beruht also auf der Entwicklung gewisser Mengen des gesundheitsschädlichen Schwefelwasserstoffs, wodurch die Luft in den Arbeitsräumen verdorben wird. Die Spinntische müssen daher in der Weise angeordnet werden, daß man das Gas mittelst Ventilatoren absaugt und es in Etagenöfen schickt, ähnlich wie solche zum Abrösten der Pyrite dienen; dort wird der Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure verbrannt, welche man in Bisulfit überführen kann, indem man die SO_2 durch eine Reihe von Tongefäßen zirkulieren läßt, in denen sich Natronlauge befindet. Die anderen gasförmigen Stoffe kann man einfach in die Luft austreten lassen.

(Fortsetzung folgt.)

Die Harze.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. Max Schall in Halensee.

(Fortsetzung.)

Aloys Louis Tedesco in Paris will nach D. R.-P. Nr. 138270 Kl. 22h die Kopale löslich machen, ohne daß sie beim Schmelzen die sonst üblichen Nachteile der Dunkelfärbung oder des Verlustes der Kopalöle erleiden; er erreicht dies durch Schmelzen der Kopale bei Gegenwart einer gewissen Menge Terebenthene. Zu dem Zwecke werden die beim Schmelzen der Kopale unter Vakuum sich verflüchtigenden Kohlenwasserstoffe, die vornehmlich Terebenthene und Diterebenthene enthalten, in einem Rückflußkühler verdichtet und dem schmelzenden Kopal wieder zugeführt. Die mit den flüchtigen Kohlenwasserstoffen dabei gleichzeitig abdestillierenden sauren Flüssigkeiten werden, soweit sie nicht überhaupt aus dem Destillierapparat entweichen, durch Absorptionsmittel zurückgehalten. Man kann auch die Temperatur des den Rückflußkühler umgebenden Heizmittels so wählen, daß die schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffe in ihm verdichtet werden, während die sauren Flüssigkeiten die Kühlvorrichtung in Gasform durchstreichen und erst in einem an diese Vorrichtung sich anschließenden zweiten Kühler verdichtet werden (vgl. auch österreichische Patentschrift Nr. 17523,



französische Patentschriften Nr. 318 289 und 333 639, britische Patentschrift Nr. 3268 v. J. 1902 und amerikanische Patentschrift Nr. 711 596).

Um die im Handel vorkommenden Harze, z. B. das Kolophonium, für die meisten Verwendungszwecke brauchbar zu machen, müssen sie entfärbt werden. In einfacher und billiger Weise will Fritz Arledter in Hamburg dies nach Patentschrift Nr. 142 459 Kl. 22 h ausführen, indem er bei einer 200° C nicht übersteigenden Temperatur unter Druck das Kolophonium mit einer weit unter der Verseifungszahl liegenden Menge von alkalischen Substanzen, z. B. Ätzalkali, Pottasche, kohlensaurem Natron, Ammoniumkarbonat oder deren konzentrierten Lösungen, am besten bei rotierender oder schüttelnder Bewegung der Masse zusammenschmilzt und entweder vor oder auch nach der Schmelzung Wasser oder Dampf zuströmen läßt, so daß die ursprünglich konzentrierte Lauge immer mehr verdünnt wird, wodurch etwa schon gebildete Seife zersetzt wird und die Farbstoffe des Harzes sich in der entstandenen Lauge lösen; beim Erkalten trennt sich die Farblösung von dem in fester Form zurückbleibenden Harz. Derselbe Erfinder fand weiter (vgl. D. R.-P. Nr. 151 019 Kl. 22 h), daß man an Stelle des Wassers bzw. Wasserdampfes zum Zerlegen der aus dem geschmolzenen Harz und der wässrigen Alkalilösung gebildeten Harzseife mit Vorteil auch Kohlensäure benutzen kann (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 15 531 v. J. 1901 und amerikanische Patentschrift Nr. 696 222).

Felix Daum in Köln schlägt im D. R.-P. Nr. 205 472 Kl. 22 h zum Entfärben von Schellack vor, diesem Fette in heißer wässriger Emulsion einzuverleiben, worauf diese durch Extraktion oder in anderer Weise wieder entfernt werden; z. B. emulgiert man in 300 Liter heißem Wasser durch schnelles Rühren 6 kg Kokosfett oder andere pflanzliche oder tierische Fette, alsdann schüttet man 100 kg Stocklack hinzu und läßt durch Rühren und Kochen Fett und Schellack sich gut verbinden. Danach gießt man den Schellack aus, damit er erkaltet, und schöpft etwa überstehendes Fett von der Brühe ab. Ist der ausgegossene Schellack erkaltet und hart geworden, so wird er zerkleinert und gut getrocknet, um dann verarbeitet zu werden.

Ein Verfahren zum Färben von Harzen und dergleichen Körpern bildet den Gegenstand des Patentes Nr. 198 470 Kl. 22 f von Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. Danach werden in den Harzen fett- oder harzsaure Metallsalze, die ihrerseits in in Harzen löslichen oder diese aufzulösen vermögenden Lösungsmitteln gelöst sind, aufgelöst und diese Lösungen dann mit auf Metallbeizen ziehenden Farbstoffen, event. unter Zusatz von wenig Wasser ausgefärbt. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die Harze zunächst mit den sauren Farbstoffen versetzt und diese dann mit den Metallsalzen entwickelt und fixiert; Metallsalz und Farbstoff können auch gleichzeitig zugesetzt werden. Beispielsweise schmilzt man Harz mit Aluminiumoxydhydrat zusammen, das sich leicht mit Alizarinfarbe ausfärben läßt. Derartige Harzprodukte zeichnen sich durch große Lichtechtheit aus.

Um die Herstellung von dauernd unveränderlichen Schellackpräparaten handelt es sich bei D. R.-P. Nr. 206 144 Kl. 22 h (Felix Daum in Köln). Der durch Lösen in alkalischem Wasser und daraus durch Fällung mit Säuren erhaltene mehr oder minder wasserhaltige Schellack wird mit kleinen Mengen von Lösungsmitteln in eine dickflüssige Form gebracht und alsdann vollständig getrocknet, so daß er durchscheinend und gänzlich wasserfrei wird. Als Lösungsmittel können nicht nur flüchtige chemisch indifferente Lösungsmittel, wie Alkohol u. dgl., Anwendung finden, sondern man kann auch Boraxlösung benutzen; beispielsweise bringt man 100 kg Schellack, der aus alkalischer Lösung mit Säure gefällt und von Wasser möglichst befreit ist, in eine Lösung aus 30 kg Wasser und 30 kg Borax. Der Schellack löst sich, wird durchscheinend, und wird nun so lange eingedampft, bis die Masse, auf eine Glasplatte gebracht, in wenigen Minuten zu harten, durchsichtigen Platten erstarrt. Der so behandelte Schellack ist durchsichtig, hart und besitzt alle Vorzüge des gebleichten Schellacks, ohne dessen Neigung zum Zerbröckeln und zur Unlöslichkeit zu besitzen.

Franz Spillner, in Firma Brüder Spillner in Wien, will Kopale in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche Masse umwandeln. Das Verfahren besteht darin, daß die Kopale in Wasser in geschlossenen Gefäßen unter einem Druck von 16—20 Atmosphären erhitzt werden, worauf aus der so erhaltenen Masse das überschüssige Wasser durch Trocknen in beliebiger Weise entfernt wird. Die Zeitdauer der Behandlung richtet sich nach dem angewendeten Druck und verkürzt sich in gleichem Maße, wie der Druck gesteigert wird, so daß z. B. bei 16—20 Atm. eine Behandlungsdauer von etwa 48 Stunden ausreicht. Um das Verfahren noch mehr zu beschleunigen, können saure neutrale oder alkalische Salze dem Wasser zugesetzt werden; am vorteilhaftesten soll die Benutzung von Bernsteinsäure sein, da diese die dauerhafteste Masse liefert (5 g Bernsteinsäure auf je einen Liter Wasser) (vgl. Patentschrift Nr. 207 744 Kl. 22 h und österreichische Patentschrift Nr. 28 600).

Durchsichtig gefärbte Harze stellt Maxim Schwarz in Hilden (Rhld.) gemäß D. R.-P. Nr. 215 549 Kl. 22 h her, indem er Harz oder Harzsäuren zum Schmelzen bringt und darin bei Temperaturen von 150—420° C Indanthren- und Algolfarbstoffe in Pulver- oder Teigform löst. Der Lösungsprozeß dauert 5—10 Minuten; z. B. werden 100 g Kopalharz bei 170—190° C geschmolzen, hierauf 1 g Indanthrenblau GCD in Teigform zugesetzt; nach erfolgter Lösung werden 50 g Terpentin zugegeben. Die in dieser Weise hergestellten Harze dienen als Ausgangsmaterial zur Fabrikation gefärbter Lacke, Lackfirnisse und Sikkative; ferner als färbender Zusatz zur Herstellung von Brieflack und Flaschenlack, wobei Färbungen erzielt werden, die große Hitzebeständigkeit und Lichtechtheit aufweisen.

Zur Reinigung von rohem Kolophonium oder anderen Harzen schlägt Homer Taylor Yaryan in Toledo (U. S. A.) (vgl. die Patentschrift Nr. 215 707 Kl. 22 h) vor, das Harz in ungefähr vier Teilen eines im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Lösungsmittels, z. B. Petroleum, zu lösen und hierauf die Lösung unter heftiger Bewegung mit Schwefelsäure von einem Gehalt von etwa 66 Prozent zu behandeln. Nach Abdekantieren wird die Lösung von neuem mit Schwefelsäure von 80 Prozent behandelt, bis die gewünschte Färbung erzielt ist. Nach nochmaliger Dekantierung wird die Lösung einer Waschung mit reinem Wasser unterworfen, um jede etwa noch zurückgebliebene Spur von Säure zu entfernen, worauf sie zur Gewinnung des Harzes verdampft wird. Das zurückgebliebene Gemisch von Säure,

minderwertigem Harz und Verunreinigungen stellt eine dicke schlammige Masse dar, die zunächst mit ihrem halben Volumen Wasser gut durchgemischt und umgerührt wird. Es entsteht ein Kuchen, der das Harz enthält und auf der Oberfläche der verdünnten Säure schwimmt und von der Konsistenz des Bienenwachses ist; auf mechanischem Wege (durch Abhebern) wird die Harzmasse von der verdünnten Säure getrennt. Der unreine Harzkuchen wird sodann der Einwirkung von 5 Teilen Terpentinöl unterworfen, wobei alle Harzbestandteile gelöst werden. Durch Verdampfung des Terpentinöls erhält man die reine Harzmasse (vgl. auch französische Patentschrift Nr. 400 570, britische Patentschrift Nr. 5709 v. J. 1909 und amerikanische Patentschriften Nr. 915 401 und 915 402).

Einen schellackartigen Gummi gewinnt Ferdinand Ephraim in Torreon (Mexiko) gemäß D. R.-P. Nr. 216792 Kl. 22h aus der Ocitillapflanze (Fouquiera splendens). Zu dem Zweck wird die Pflanze oder Teile derselben mit trockener Hitze (Sonnenhitze oder trockener heißer Luft) behandelt, bis die Pflanze kaum noch an Gewicht verliert. Darauf werden die Pflanzenteile zweckmäßig in zerkleinertem Zustande mit einem geeigneten Lösungsmittel zur Extraktion des entstandenen schellackartigen Gummis versetzt; als Lösungsmittel dient Spiritus in erwärmtem Zustand, eine Lösung von kaustischer Soda in Alkohol; oder ein Gemisch von Alkohol mit Ammoniak oder ein Gemisch von Azetylentetrachlorid mit Ammoniak. Die Gummilösung wird filtriert und das Filtrat eingedampft; der zurückbleibende feste Rückstand ist eine kristallinische schellackähnlich aussehende Masse, die zur Herstellung von Siegellack, von Lacken und Firnissen Verwendung findet.

Zur Herstellung von Lacken und Firnissen geeignete Kondensationsprodukte stellt Dr. Ludwig Berend in Aachen nach Patentschrift Nr. 222512 Kl. 22h aus den Salzen aromatischer Amine mit Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren und Formaldehyd her, indem er die harzsauren oder fettsauren Salze primärer aromatischer Amine oder ihrer Kernsubstitutionsprodukte mit Formaldehydlösung oder polymerem Formaldehyd erhitzt; beispielsweise werden 100 g Kolophonium in 50 g Anilin im Dampfbad bei etwa 100° C gelöst, 50 g Formaldehyd von 40 % allmählich zugegeben und etwa 3 Stunden lang erwärmt. Das harzartige, spröde Kondensationsprodukt wird durch Auskochen mit Wasser von überschüssigem Anilin oder Formaldehyd befreit. Beispielsweise kann man auch 80 g Ölsäure in 60 g Anilin lösen und mit 20 g Paraformaldehyd vorsichtig im Wasserbade erwärmen. Das Kondensationsprodukt wird durch Kochen mit Wasser von überschüssigem Anilin befreit.

Gilbert John Fowler in Broad Oak, Urmston b. Manchester (England) will Schellack aus Lösungen durch Verflüchtigung des Lösungsmittels gewinnen (vgl. D. R.-P. Nr. 223 545 Kl. 22h), indem er den größten Teil des Lösungsmittels zunächst für sich abdestilliert und hierauf Dampf einleitet, um den Rest des Lösungsmittels auszutreiben und ein Produkt zu erhalten, das in der Farbe nicht verändert ist und aus der Retorte im geschmolzenen Zustande abgezogen werden kann; z. B. werden in einem mit Kondensator versehenen Extraktionsapparat 100 kg Stocklack oder ein anderes lackharzhaltiges Material mit 100—150 Liter denaturiertem Spiritus bei ungefähr 70° C extrahiert. Nach dem Dekantieren wird der Rückstand ebenso mit einem weiteren Zusatz von 100—150 Liter Spiritus behandelt, bis er völlig erschöpft ist. Die warmen Lösungen läßt man erkalten und sich klären; nach Entfernung des ausgeschiedenen Wachses werden die Lösungen in eine Destillationsblase übergeführt und dort 90 % des Lösungsmittels abgetrieben. Darauf wird Dampf eingeleitet zur völligen Entfernung des Lösungsmittels. Der geschmolzene Schellack wird aus der Blase abgezogen und in Blöcke oder Blätter gegossen.

Um dunkle und stark aromatische Gummiharzlösungen herzustellen, macht die Chemische Fabrik Reisholz, G. m. b. H. in Reisholz bei Düsseldorf, in der Patentschrift Nr. 216721 Kl. 22h den Vorschlag, Gummiharze oder zähe Balsame, welche Zimmt- oder Benzoësäure enthalten (z. B. Tolubalsam, Benzoë, Storax oder Gemische derselben) für sich allein oder unter Zusatz von Benzoësäure- oder Zimtsäureestern des Zimt- oder Benzylalkohols einer Temperatur von über 180° bis zu 270° C auszusetzen und dann mit den beim Erhitzen verflüchtigten und wiedergewonnenen Stoffen oder mit Benzoësäure- oder Zimtsäureestern des Zimt- oder Benzylalkohols zu vermischen; z. B. man erhitzt das Gummiharz auf 240° C und steigert die Temperatur ganz allmählich. Sobald die Schmelze beginnt, von dem dünnflüssigen Zustand in den zähflüssigen überzugehen und brenzliche Dämpfe zu entwickeln (über 270°), muß man mit dem Erhitzen aufhören. Da sich bei dem Erhitzen aromatische Ester verflüchtigen, so nimmt man das Erhitzen in einer Destillierblase vor, die zweckmäßig in einem Grünölbade erhitzt wird. Der noch heiße Rückstand wird dann mit 20—60 % der Benzoësäureester oder Zimtsäureester des Zimt- oder Benzylalkohols, wobei auch das Destillat mitverwendet werden kann, vermischt. Will man das Gummiharz nicht zunächst allein auf höhere Temperatur erhitzen, so vermischt man es mit 20—60 % der genannten Ester und erhitzt im Autoklaven in obiger Weise bis auf etwa 260°. Der Rückstand kann dann noch mit beliebigen Mengen der genannten Ester versetzt werden.

D. R.-P. Nr. 229145 Kl. 22h (Henri Terisse in Vernier b. Genf, Schweiz) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus harten und halbharten Kopalen in trocknenden Ölen, ohne daß die Kopale vorher geschmolzen werden. Die Lösungen sollen zur Bereitung von Lacken verwendet werden. Zu dem Zwecke löst man die Harze zuerst in einer Mischung von Naphthalin und Harz- oder Kopalöl durch Erhitzen, event. unter Druck bei einer Temperatur von 215—265° C auf, entfernt das Naphthalin und das Harz- und Kopalöl durch Sieden der Lösung und setzt nach Entfernung dieser Lösungsmittel zu dem Rückstand bei einer Temperatur von 250—280° C Leinöl hinzu. Um die Lösung auf Lacke zu verarbeiten, setzt man ihr Terpentinöl und Trockenmittel zu und verdünnt, wenn nötig, mit Leinöl. Beispielsweise werden 200 kg Naphthalin, 100 kg Harzöl und 100 kg Manilakopal in einem mit Rührwerk versehenen Destillationsapparat bis zum Sieden (215° C) erhitzt. Naphthalin und Harzöl werden nun zusammen abdestilliert, bis die Temperatur im Destillierapparat 280° C erreicht hat. Dann werden 100 kg Leinöl in kleinen Mengen zugesetzt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nach jeder Zugabe wieder auf 280° C steigt. Ist alles Leinöl zugesetzt, so entfernt man den Deckel des Destillierapparates und kocht unter Umrühren noch eine halbe Stunde, um die letzten Spuren Naphthalin und

Harzöl zu entfernen. Zur Fertigstellung des Lackes wird Terpentinöl und Sikkativ und nötigenfalls etwas Leinöl zugesetzt (vgl. auch französische Patentschrift Nr. 344 300 und britische Patentschrift Nr. 14 554 v. J. 1903).

Um die bei der Behandlung von Holzstoff mit Alkalien gelösten Harzstoffe zu gewinnen, werden nach den Angaben von William James Hough in Toledo (U. S. A.) die aufgelösten Harzstoffe vor oder nach Entfernung der Zellulose durch längeres Stehenlassen niedergeschlagen und in beliebiger Weise abgetrennt (z. B. durch Filtration) (vgl. Patentschrift Nr. 234 223 Kl. 22 h, britische Patentschrift Nr. 19116 v. J. 1909 und amerikan. Patentschriften Nr. 931 608, 945 394 und 949 324).

Pages Camus et Cie. und Pierre Bardy in Paris stellen gemäß D. R.-P. 234 806 Kl. 22 h harzartige Kondensationsprodukte aus Holzdestillaten her, indem sie bei einer Temperatur unter 250° C die nachträglich bei der Destillation des Holzes entstehenden entteerten oder nicht entteerten Gase oder Dämpfe in innige Berührung bringt und sie dann durch Kalkmilch, eine Lösung von Soda oder kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien leitet und die dabei entstehende Lösung, gegebenenfalls nach vorangegangener Filtration, ansäuert. Das Ansäuern kann durch genügend langes Einleiten der essigsäurehaltigen Destillationsgase selbst bewirkt werden (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 19 777 v. J. 1909).

Wachsartige Massen, die in der Firnis- und Lackfabrikation Verwendung finden sollen, will Dr. Isaac Lifschütz in Bremen nach Patentschrift Nr. 234 502 Kl. 22 h herstellen, indem er rohes oder neutrales Wollfett oder die sogen. Wollfettsäure unter Einwirkung der Luft mit basischen Mitteln ohne Anwendung höheren Druckes längere Zeit auf höhere Temperaturen erhitzt. Die Behandlung des Wollfettes mit den basischen Substanzen geschieht zweckmäßig in Gegenwart von oxydierend wirkenden Stoffen (anorganische Superoxyde, 5—10 %, oder entsprechend geringere Mengen organischer Superoxyde, z. B. Benzoylsuperoxyd) bei Temperaturen über 120° C. Man kann die Oxydation an Stelle dessen auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz von oxydierend wirkenden oder die Oxydation befördernden Stoffen (Terpentinöl), z. B. durch Ausbreiten der Produkte in Schichten an der Luft, beendigen. Beispielsweise stellt man die Wachsmasse in der Weise her, daß man je 100 Teile des rohen oder neutralen Wollfettes mit 10—15 Teilen frisch gelöschtem Kalk in Pulverform im offenen Kessel unter Umrühren über 120° C so lange erhitzt, bis eine angesäuerte Probe die dem betreffenden Wollfett zukommende Gesamtsäurezahl zeigt. Danach wird die geschmolzene, nur sehr wenig oxydierte Masse in dünne Platten gegossen zum Erstarren gebracht und am besten unter Luftzutritt der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Der Prozeß der Beendigung der Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur kann durch Behandeln des Produktes mit Sauerstoff absorbierenden Mitteln, z. B. Terpentinöl, sehr erheblich beschleunigt werden. Man kann die Oxydation auch schon bei dem Kochen der Masse durch Einwirken von Sauerstoff oder Sauerstoff entwickelnden Substanzen, namentlich in Gegenwart von Kontaktmassen beendigen; hierbei empfiehlt sich der Zusatz von Superoxyden, insbesondere von Benzoylsuperoxyd.

(Fortsetzung folgt.)

Bücher-Besprechungen.

Die künstliche Seide. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Mit besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur bearbeitet von **Dr. Karl Süvern**, Regierungsrat. — Dritte stark vermehrte Auflage. — 631 Seiten mit 214 Textfiguren. — Verlag von Julius Springer in Berlin. 1912. — Preis geb. Mk. 18.—.

Das große Interesse, das weite Kreise an der Kunstseide nehmen, geht schon daraus hervor, daß in verhältnismäßig kurzer Zeit bereits die dritte Auflage des Süvern'schen Buches nötig wurde; die starke Vermehrung des Inhalts zeigt, wie eifrig auf diesem Gebiete erfunden wird, denn der weitaus größte Teil des Buches (580 Seiten) behandelt die Herstellung der künstlichen Seide, bezw. die nach dieser Richtung im In- und Ausland genommenen Patente. Zunächst werden die auf Nitrozellulose basierenden Verfahren mitgeteilt und zwar in folgender Anordnung: a) Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Seide aus Nitrozellulose im allgemeinen; b) Vorbehandlung von Zellulose für die Nitrierung, Herstellung von Nitrozellulose für künstliche Seide, Behandlung der Nitrozellulose; c) Herstellung der Nitrozelluloselösung, besondere Lösungsmittel; d) Verspinnen von Nitrozelluloselösungen, besondere Arten der Fadenbildung. Spulen, Zwirnen; e) Denitrieren und Unverbrennlichmachen. sowie sonstige Nachbehandlung künstlicher Seide aus Nitrozellulose; f) Wiedergewinnung der bei der Herstellung künstlicher Seide aus Nitrozellulose verwendeten Lösungsmittel, sonstiger Chemikalien und Filterstoffe, Abwässerreinigung. — Der folgende sehr umfangreiche Abschnitt behandelt die Herstellung von Kunstseiden aus nicht nitrierten pflanzlichen Ausgangsstoffen etc. und zwar 1. aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak, 2. aus Lösungen von Zellulose in Chlorzinklösung, 3. aus Viskose, 4. aus Lösungen von Zellulosehydrat in Aetzalkali, 5. aus Zellulosefettsäureestern; in diesem Abschnitt sind die Kapitel 1 und 3 besonders wichtig. Bei den Kupferoxydammoniakseiden ist die Anordnung der Patente nach folgenden Gesichtspunkten getroffen; a) Herstellung künstlicher Seide aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen im allgemeinen: b) Vorbereitung von Zellulose für das Auflösen in Kupferoxydammoniaklösung; c) Herstellung von Kupferoxydammoniaklösung und von Kupferhydroxydzellulose; d) Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen; e) Fällung durch saure Mittel; f) Fällung durch alkalische Mittel; g) Nachbehandlung der gefällten Fäden, Entkupfern, Waschen, Trocknen, Zwirnen. — Bei dem Kapitel Viskose ist die Reihenfolge: a) Herstellung und Behandlung der Viskose, b) Herstellung künstlicher Seide aus Viskose im allgemeinen, c) besondere mechanische Einrichtungen, d) Nachbehandlung von Viskoseseide, Waschen, Bleichen, Spulen, Zwirnen. — Der dritte Abschnitt behandelt die Herstellung von Kunstseide aus Stoffen tierischen Ursprungs, Eiweißstoffen, den Bestandteilen natürlicher Seide u. dgl., sowie aus Pflanzenschleimen. — Im vierten Abschnitt finden wir Verfahren, die bei sämtlichen Kunstseiden zur Anwendung gelangen können, nämlich a) Spinnverfahren und Spinnvorrichtungen. Spinndüsen, Walzen; b) Vorbehandlung von Zellulose für die Herstellung von Kunstfäden. Herstellung von Zelluloselösungen, Herstellung von Fäden mit besonderen Eigenschaften; c) Waschen und Trocknen von Kunstfäden; sonstige Nachbehandlung von Kunstfäden; e) Haspeln, Spulen und Zwirnen von Kunstseide. — Der Herstellung künstlichen Roßhaares bezw. anderer Erzeugnisse der Kunstseidenindustrie sind die folgenden Abschnitte gewidmet. — In vorstehend mitgeteiltes Skelett sind nun die Patente eingegliedert und zwar sind ca. 250 deutsche Patente. etwa ebensoviele englische Patente, 330 englische, 150 amerikanische, 75 schweizerische und 100 österreichische Patente, im Ganzen also ca. 1200 Patente entweder dem Wortlaut nach mitgeteilt oder referiert; bei den Zellulosefettsäureestern finden wir eine von Dr. Schottländer bearbeitete tabellarische Uebersicht. — Gegenüber den Herstellungsverfahren sind die den Eigenschaften der Kunstseide, sowie deren Verwendung gewidmeten Abschnitte relativ kurz, geben aber einen guten Ueberblick. — Hervorzuheben sind die sorgfältig bearbeiteten Namen-, Sach- und Patentregister.

Das mit großer Sachkenntnis und vielem Fleiß bearbeitete Werk ist für alle auf dem Gebiet der Kunstseide und verwandten Industrien tätigen Chemikern und Industriellen von großem Werte, einer besondern Empfehlung bedarf das Buch, das vom Verlag Springer in bekannt guter Weise ausgestattet ist, nicht mehr. **Escales.**

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 242370 vom 6. II. 1910. Georges Forel in Lyon, Frankr. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder. Man trägt auf ein Gewebe unmittelbar oder nach dem Appretieren Lack auf, der etwa bis zur Hälfte in das Gewebe eindringt, worauf man das Gewebe mit einem Fließ, das aus pflanzlichen oder tierischen Fasern besteht, mit Hilfe eines das Fließ durchdringenden Bindemittels zusammenwalzt. K.

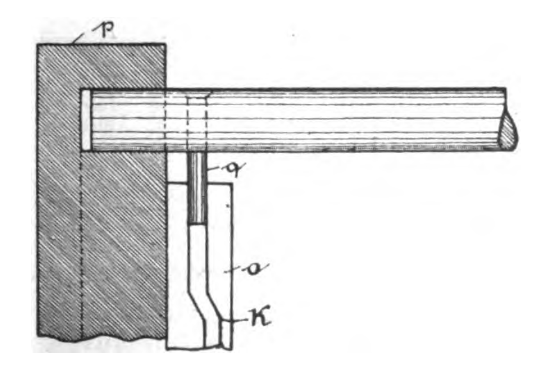
Schweizerisches Patent Nr. 51959. Fräulein Erna Reidel in Mannheim Verfahren zur Herstellung von künstlichem Sohlleder und ähnlichen Produkten. Tierische Schlachthausabfälle werden getrocknet und durch Bearbeitung derart gelockert, so daß sie in Fasern zerfallen oder zerrissen werden, die dann zu einem Fließ mit kreuz und quer gelagerten Fasern kardiert werden. Ferner wird das Fließ gegerbt, mit Tonerdeseifenlösung behandelt, getrocknet, mit einer Mischung von in Schwefelkohlenstoff und gechlorten Kohlenwasserstoffen gelöstem und mit Kohlenwasserstoffen behandelter Balata oder Guttapercha, sowie mit gereinigtem Oelraffinerieersatz und mit hochgradig oxydierten Oelen so lange abwechselnd imprägniert und getrocknet, bis es nach dem letzten Trocknen die Konsistenz von Sohlleder angenommen hat. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52415. R. F Gautschi in St. Gallen (Schweiz). Verfahren zur Herstellung eines Ledersatzes. Gleichgerichtete Hanffasern werden in einer dünnen Lage auf einer glatten Unterlage ausgebreitet, mit einer Kautschuklösung getränkt und auf diese Lage wird eine zweite Lage gleichgerichteter, die Fasern der ersten Lage kreuzender Hanffasern ausgebreitet, die wieder mit einer Kautschuklösung getränkt werden. Hierauf bringt man in ähnlicher Weise weitere Lagen Hanffasern auf, tränkt diese jeweils mit Kautschuklösung und trocknet schließlich das Produkt und walkt es. K.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. 239821 vom 26. V. 1910, Zusatz zum D. R.-P. 236584 vom 24. II. 1910. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Aufwickeltrommel für Fäden. Das Hauptpatent (vgl. Kunststoffe 1911, Seite 377) betrifft eine Aufwickeltrommel für Fäden, die es ermöglicht, den Faden in selbsttätigem Betriebe kontinuierlich seitswärts zu fördern. Die Oberfläche dieser Aufwickeltrommel ist in zwei Segmentgruppen von Stäben zerlegt, welche radial zur Trommel und parallel zur Trommelachse bewegt werden, dabei wechselweise den aufgewickelten Faden erfassen und unter Seitwärtsverschiebung gegenseitig wieder abgeben. Eine weitere Ausbildung dieser Aufwickeltrommel soll nach vorliegender Erfindung darin bestehen, daß zur Erzielung verschieden großer Trommeldurchmesser in Richtung der Trommelachse die einzelnen Stäbe der Trommel Ausbiegungen oder verschieden große Durchmesser oder dergl. erhalten. Sollte es beim Umlaufen des Fadens um die Trommel wünschenswert erscheinen, an einer Stelle der Trommel eine Spannung oder Entspannung des Fadens zu erhalten, so kann man dies dadurch erreichen, daß man an gewünschter Stelle den Trommeldurchmesser auf die oben angegebene Weise vergrößert oder verringert. Als Beispiel wird die Veränderung des Trommeldurchmessers durch Einlegen T-förmiger Segmentstäbe genannt, deren Auflagerkante ansteigt und wieder abfällt. S.

D. R.-P. Nr. 239822 vom 26. V. 1910, Zusatz zum D. R.-P. 236584 vom 24. II. 1910. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Aufwickeltrommel für Fäden. Die Aufwickeltrommel nach dem Hauptpatent (vgl. Kunststoffe 1911, Seite 377) ermöglicht, einen Faden in selbsttätigem Betriebe kontinuierlich seitwärts zu fördern. Zu diesem Zwecke ist die Oberfläche der Trommel in zwei Gruppen von Segmenten zerlegt, die radial zur Trommel und parallel zur Trommelachse bewegt werden. Das



Wesen der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß zwecks Erzielung einer achsialen Bewegung der Segmente diese mit Stiften versehen sind, die in einer besonderen zylindrischen Kurve laufen. Die achsiale Verschiebung der Segmentstäbe wird nicht wie nach dem Hauptpatent durch wechselseitig entsprechende Erhöhungen und Vertiefungen am Grunde der Kurvenrinne zweier gegenüberstehenden Scheiben bewerkstelligt, sondern diese Bewegung wird durch Stifte *q* herbeigeführt. Diese Stifte werden in einer Zylinderkurve *k* geführt, die auf dem Umfange einer an der mit den Stäben die Trommel bildenden Scheibe *p* befestigten Scheibe *o* ausgefräst ist. Durch diese Anordnung und Verwendung einer besonderen Kurvenscheibe zur Erzeugung der achsialen Bewegung wird ein geringer Verschleiß der Segmentstabköpfe erzielt, die Bewegung wird genauer, auch ohne die Verwendung einer Feder. Eine Drehung der Segmentstäbe um ihre eigene Achse wird durch Stifte verhindert, die in Schlitzen der Scheibe für die unbeweglichen Segmentstäbe geführt werden. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 50506, angemeldet am 31. III. 1909, deutsche Priorität vom 2. V. 1906, Beginn der Patentdauer: 1. VI. 1911. Hanauer Kunstseidefabrik G. m. b. H. in Gross-Auheim. Verfahren zur Herstellung einer für die Gewinnung von Kunstseide u. dergl. geeigneten Kupferoxydammoniakzelluloselösung. Das Patent entspricht dem D. R.-P. Nr. 231693, vergl. Kunststoffe 1911, Seite 114. S.

Oesterreichisches Patent Nr. 51140, angemeldet am 22. X. 1910, franz. Priorität vom 28. X. 1909, Beginn der Patentdauer: 15. VII. 1911. Lucien Morane in Paris. Maschine zur Herstellung von Kunstfäden. Das Patent entspricht dem französischen Patent 410267, vergl. Kunststoffe 1911, Seite 75. S.

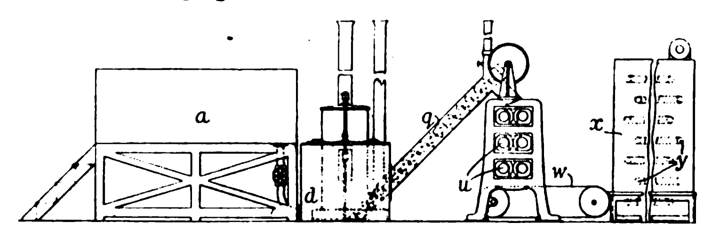
Amerikanisches Patent Nr. 1002408, angemeldet am 23 XI. 1907, patentiert am 5. IX. 1911. Emil Knoevenagel in Heidelberg. Verfahren zum Färben von Azetylzellulose. Azetylzellulose, die mehr oder weniger wasserabstossend ist, kann nicht in der üblichen Weise in wässriger Lösung gefärbt werden. Es wurde nun gefunden, daß Azetylzellulose und aus ihr hergestellte Produkte (wie Fäden), Amine und deren Derivate aufnehmen und zwar auch aus verdünnten, wäßrigen Lösungen. Man erhält auf diese Weise Lösungen von Aminen (auch von solchen, die in Wasser nicht oder wenig löslich sind) in Azetylzelluloseprodukten in Gegenwart von Wasser und kann diese festen Lösungen zur Herstellung von Färbungen nach üblichen Verfahren benutzen. Man kann z. B. mit Diazoniumsalzen kuppeln oder, falls es sich um primäre Amine handelt, sie in Diazoniumverbindungen überführen und dann mit Phenolen, Aminen und deren Derivaten zur Herstellung von Azofarbstoffen kuppeln. Aus Anilin kann in bekannter Weise Anilinschwarz durch Oxydation in Gegenwart oder Abwesenheit der bekannten katalytischen Stoffe erzeugt werden. In einigen Fällen wird aus Aminsalzen das Amin von der Azetylzellulose aufgenommen, in der Regel erfolgt die Aufnahme aber leichter, wenn das Amin vorher aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt ist. Salze von Farbstoffen werden leichter aufgenommen in Gegenwart von Ammoniak, wenn es sich um Salze von Basen handelt, und in Gegenwart von Essigsäure, wenn Salze von Säuren vorliegen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Britisches Patent Nr. 12845/1910. Otto Ernst Henschkel in Victoria Docks (Middlesex). Verfahren zur Herstellung von künstlichem Marmor aus tanninhaltigem Leder. Man befreit das zerkleinerte Leder von dem Tannin und mischt es mit einer Lösung von Magnesiumkarbonat in Salz- oder Schwefelsäure (oder einem Gemisch beider), der man Magnesiumoxyd zugesetzt hat, so daß das ganze eine plastische Masse darstellt, die man über Flächen verteilt oder in Formen einbringt. Schließlich trocknet man die Gegenstände. K.

Britisches Patent Nr. 19867 v. J. 1910. E. C. R. Marks in London (A.-G. für Trikotweberei vorm. Gebr. Mann, Ludwigshafen a. Rh.). Gummistoff. Als Einlage für verschiedene Gummiwaren wird Trikot allein oder zusammen mit einer Webware benutzt, das mit Gummi oder Ersatzstoffen imprägniert sein kann. H.

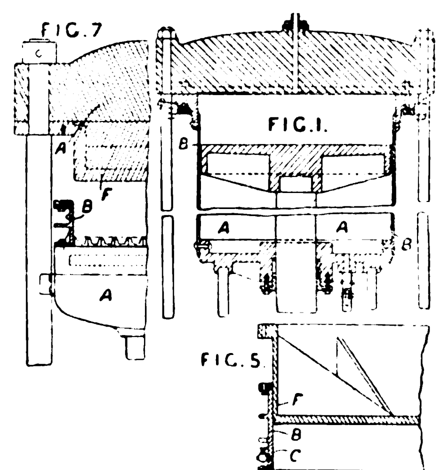
Britisches Patent Nr. 19730 v. J. 1910. S. S. Da Costa in Belem (Para) und R. Bridge in Castleton (Lancashire). Einrichtung zur Gewinnung und Bearbeitung von Rohkautschuk. Die Kautschukmilch fließt von einem Behälter a in einen durch Dampf geheizten Kessel d, in dem Rauch auf sie ein-



wirkt und den Kautschuk koaguliert. Dieser wird durch eine Transportschnecke q beständig abgeführt und gelangt auf die Walzwerke u, die er hintereinander passiert. Ein unter diesen angeordnetes Transportband w führt den Kautschuk in eine geheizte Kammer x, in der er nochmals geräuchert wird. Hierauf wird er weiter ausgewalzt und in einer hydraulischen Presse gepreßt. H.

Britisches Patent Nr. 21074/1910. Herbert Henry Tarver in Branstone (Stafford). Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Kautschukabfällen. Man zerkleinert die Abfälle und setzt sie der Einwirkung ihre Oberfläche erweichender

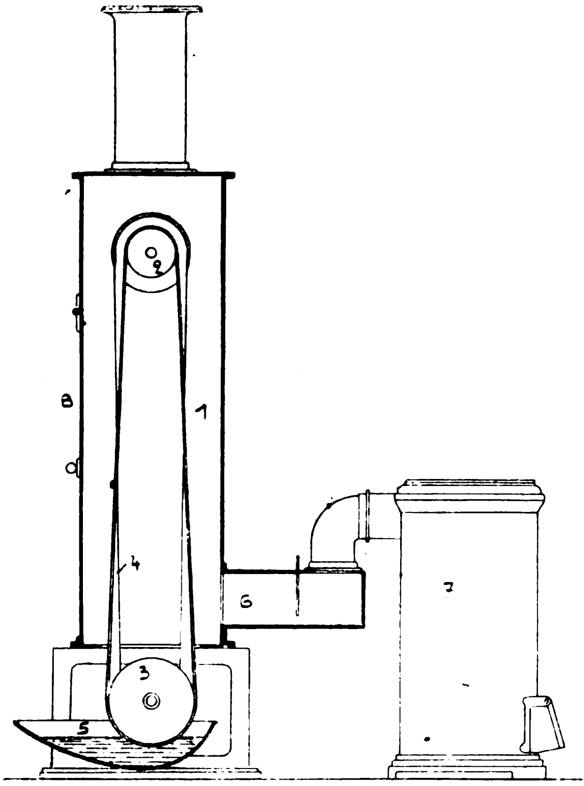
Dämpfe (Terpentin) aus, worauf man sie formt und wieder vulkanisiert. K.



Britisches Patent Nr. 21118 v. J. 1910. Edward Brice Killen in London. Presse zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Die Presse enthält einen festen Kessel B (Fig. 1), in dem die bewegliche Preßplatte verschoben werden kann, oder einen auf der unteren Preßplatte A befestigten Formzylinder B (Fig. 5 und 7), in den der Oberteil F paßt. Die den Kautschuk enthaltenden Formen werden zwischen den Preßplatten angeordnet, darauf wird die Luft aus dem Formraum entfernt und der Kautschuk gepreßt und vulkanisiert. H.

Britisches Patent Nr. 21719/1910. Benno Borzykowski in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Glasplatten oder dgl. Man nimmt reine Azetylzellulose oder ein Gemisch von reiner Azetylzellulose mit anderer Zellulose oder gelatineartigem Material, die an sich nicht entzündbar sind und sowohl dem Temperaturwechsel als auch dem Wetter standhalten, und gießt sie auf eine Fläche, worauf man das Lösemittel verdampft. K.

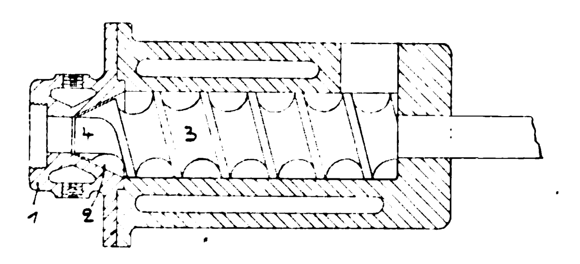
Britisches Patent Nr. 24325 v. J. 1910. Bertrams Limited, Rob. Fauset Gillespie und Patrick Millar Mathew in Edinburgh. Vorrichtung zum Koagulieren von Kautschuk durch Rauch. In einer Kammer 1 sind zwei Rollen 2, 3 drehbar gelagert, von denen die untere zweckmässig ballig ist, während die obere in der Mitte dünner als an den Enden ausgestaltet ist.



Ueber beide Rollen ist ein endloses Band 4 gelegt. Dieses taucht unten in ein die Kautschukmilch enthaltendes Gefäß 5 und wird demgemäß mit einer dünnen Schicht davon überzogen. Bei der Hindurchbewegung des Bandes 4 durch die Kammer 1 kommt die aufgetragene Kautschukmilch mit Rauch in innige Berührung, der durch Rohr 6 aus dem Ofen 7 in die Kammer 1 eingeleitet wird, so daß der Kautschuk schnell koaguliert. Durch Tür 8 kann dieser sodann vom Bande 4 entfernt werden. H.

Britisches Patent Nr. 1723/1911. Frederik Tolkien in The Clock House, East Barnet (County of Hats). Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Man mischt in der Kälte Chloride und Nitrate (des Kalziums, Zinks oder Bariums) und Formalin, sowie Glyzerin und rührt dann Mehl in dieses Gemisch ein, worauf man es formt. K.

Britisches Patent Nr. 24738 v. J. 1910. George James Owens in Edinburgh. Schlauchpresse. Der Pressenkopf 1 besitzt eine kegelförmige Höhlung 2, in die der vordere, entsprechend



gestaltete Teil der Schnecke 3 paßt. Die Gänge der Schnecke sind am vorderen Ende tiefer gedreht und gehen allmählich in einen zentralen Kanal 4 über. Die Kautschukmasse wird hierdurch ohne plötzliche Richtungsänderung zu dem im Pressenkopf sitzenden Mundstück geführt. H.

Britisches Patent Nr. 10293/1911. Edouard Benedictus in Paris. Verstärktes Glas. Es besteht aus zwei Glasplatten mit zwischengelagerter Schicht von gebleichter Gelatine, die mit Eiweiß, Fibrin, Protein und Glyzerin gemischt worden ist. An Stelle der Gelatine kann auch Zelluloid Verwendung finden. K.

Britisches Patent Nr. 10324/1911. Edouard Benedictus in Paris. Verfahren zur Herstellung von verstärktem Glas. Man behandelt die hierbei anzuwendende Gelatine in Form einer Schicht mit einer inerten, flüchtigen und trocknenden Flüssigkeit (Aethylalkohol). K.

Französisches Patent Nr. 14316 (Zusatzpatent zu Patent Nr. 426457). Henry Debauge. Verfahren zur Reinigung von natürlichem und regeneriertem Kautschuk und anderen in Kohlenwasserstoffen löslichen Substanzen durch Osmose. K.

Französisches Patent Nr. 431236. Société A. Olier & Cie. in Frankreich. Vulkanisierpresse. Auf dem im Zylinder 1 beweglichen Kolben 2 sitzt die bewegliche Preßplatte 3 und ist auf den Stangen 4 geführt, welche den festen Pressenkopf 5 mit dem Zylinder 1 verbinden. Der Kopf 5 trägt einen Druckwasserzylinder 6, in dem sich Kolben 7 bewegt, der durch Stangen 8 mit dem Kessel 9 in Verbindung steht. An der Kopfplatte 5 sind ferner mittels Bolzen mehrere Zwischenplatten 10 aufgehängt, an denen die Formplatten 11 befestigt sind. Federnde Scheiben 12 suchen die zwischen die Formplatten 11 gebrachten Kerne, welche die vorgearbeiteten Kautschukgegenstände tragen, von den Formplatten abzudrücken. Nach dem Einlegen der Kerne in die Formplatten wird Platte 3 gehoben, so daß die Formen unter Zusamendrückung der Federn 12 geschlossen und gegen die Kopfplatte 5 gegepreßt werden. Nunmehr läßt man den Kolben 7 abwärts gehen, dementsprechend senkt sich der Kessel 9, bis sein Flansch sich auf die Platte 3 aufsetzt, an der er mittels der üblichen Klappschrauben 13 befestigt wird. Durch Einlassen von Dampf in den Kessel wird sodann die Vulkanisation bewirkt. Nach deren Beendigung werden die Teile in der umgekehrten Reihenfolge bewegt. H.

Französisches Patent Nr. 432047. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung von unentzündbarem Zelluloid und plastischen Massen, sowie Produkten daraus. Man behandelt Azetylenchlorderivate (Tetrachloräthan, Trichloräthylen, Pentachloräthan, Dichloräthylen oder Gemische dieser) mit oder ohne Alkoholzusatz in Gegenwart oder Abwesenheit von Mannol oder anderen Substanzen, die in Tetrachloräthan unlöslich sind, mit Azetylzellulose. K.

Französisches Patent Nr. 431966. Jean Dybowski. Verfahren zur Trennung des Kautschuks von den Harzen



in den verschiedenen Rohprodukten. Man behandelt die Materialien mit neutralen Lösemitteln (Schwefelkohlenstoff, Schwefeläther, Chloroform) und bringt die dabei erhaltenen teigigen Massen in einen senkrechten Mischapparat, hierauf treibt man die Lösemittel in der Hitze mit formaldehydhaltigem Wasser und preßt endlich das Produkt. K.

Französisches Patent Nr. 432264. Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung neuen unentzündbaren Zelluloids, bzw. von Zelluloseätherlösungen. Man behandelt Nitrozellulose oder Gemische dieser mit Azetylzellulose u. dgl. in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkohol mit mono- oder polyhalogenierten Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Naphthalin usw.) oder Nitrokohlenwasserstoffen oder endlich Phenolestern, sowie halogeniertem Kampfer, Ketonen usw. K.

Französisches Patent Nr. 432970. Société Comoy-Vincent. Verfahren zur Herstellung einer Horn- oder Galalithmasse. Man unterwirft zwei oder mehr übereinanderliegende Platten aus Horn oder Galalith einem gewissen Druck in einer erhitzten Form. K.

Französisches Patent Nr. 433148. Paul Jacquemin, Robert Héraud et Cyprien Villedieu. Verfahren zur Herstellung eines nicht zerbrechlichen Glasersatzes. Man nimmt eine Schicht aus Gelatine oder einem anderen plastischen, durchscheinenden entzünd- oder unentzündbarem Material, das man mit Formaldehyd unlöslich macht. Der Gelatine verleibt man Glyzerin, Gelose, löslich gemachten Gummi oder dergl. ein und bringt dann auf diese Schicht eine zweite aus unlöslicher Masse (Zellulosederivate, Viskose, Azetylzellulose, Nitrozellulose usw.) und schließlich einen Lack auf. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 50653. Leonhard Erasmus in Riga-Thorensberg. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse aus Quark. Etwa 60% oder mehr enthaltender Quark wird ohne weiteren Wasserzusatz unter beständigem Rühren auf die Siedetemperatur des Wassers so lange erhitzt, bis er den anfangs eintretenden, klebrigen und zähen Zustand überwunden und das Aussehen einer körnigen Grütze angenommen hat. Hierauf preßt man das erhaltene Produkt, behandelt es mit Formaldehyd und trocknet es K.

Oesterreichisches Patent Nr. 50656. Carl Mijnssen in Berlin. Unter Verwendung von Azetylzellulose hergestellte Folien, insbesondere für elektrische Isolations- und photographische Zwecke. Die Folien sind aus harten Schichten von Azetylzellulose oder Azetylzellulosemischungen und aus Schichten aus dehnbarem und biegsamem Material hergestellt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 50659. Dr. Heinrich Linnekogel in Feuerbach-Stuttgart. Verfahren zur Herstellung plastischer ausstreichbarer Massen. In eine kochende Leimlösung wird Fasermaterial beliebiger Herkunft und sodann Glyzerin, ein Oel, ein Färbemittel (Thonerdesalze oder Chromate), Harzseife und gegebenenfalls Kautschuk und dergl. eingetragen und gut eingerührt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 50661. Compagnie Internationale du Caoutchouc de l'Archipel in Paris. Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Rohkautschuk mittels harzlösender Flüssigkeiten. Das Rohmaterial wird vor dem Extrahieren durch kleine Mengen eines Kautschuklösungsmittels (Schwefelkohlenstoff, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff) in gelatinösen Zustand übergeführt. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Extraktor ist mit einer Knetvorrichtung versehen und schwingbar gelagert. Seine Verbindung mit der Destillierblase für die abgezogene Lösung und der zum Absaugen von Lösungsmittelresten bestimmten Pumpe erfolgt durch biegsame Rohre. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 50688. The New Eccles Rubber Works Limited in Eccles (England). Maschine zur Herstellung hohler Kautschukbälle. Zwei übereinander angeordnete, auf- und abgehende Stempel stanzen aus zwei mit einem Lösungsmittel für Kautschuk bestrichenen Kautschukplatten zwei ungefähr elliptische Stücke aus und drücken hierauf die Ränder der Stücke zusammen, so daß sich ein zur Vulkanisation fertiger Hohlkörper ergibt. H.

Schweizerisches Patent Nr. 51644. Dr. Waldemar Merckens und Haigasun B. Manissadjian in Basel. Zelluloidähnlicher, unentflammbarer Stoff. Der Stoff ist der Hauptsache nach aus Azetylzellulosen und Phenolestern der Benzol- und Naphthalinreihe (insbesondere wasserunlösliche phosphorsaure Ester) zusammengesetzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51815. Dr. Leo Hendrik Baekeland in Yonkers (New-York, V. St. A.) Verfahren zur Herstellung von geformten Gegenständen. Mindestens eines der bei der Kondensation von Phenol mit Formaldehyd erhältlichen und formbaren Zwischenprodukte wird zerkleinert in Formen gebracht, darin unter Druck bei Anwendung von Wärme geformt und sodann weiter erhitzt, wobei das Zwischenprodukt in ein nicht weiter kondensierbares, nicht mehr formbares und in allen Lösungsmitteln unlösliches Produkt übergeht. K.

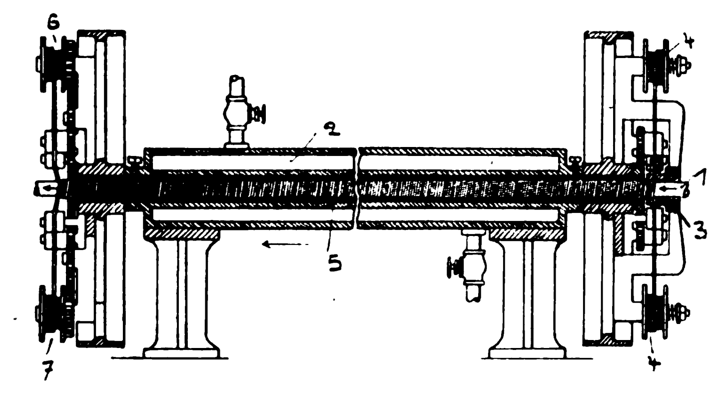
Schweizerisches Patent Nr. 51816. Dr. Leo Hendrik Baekeland in Yonkers (New-York, V. St. A.) Verfahren zur Herstellung eines Packungsmaterials. Mindestens eines der bei der Kondensation von Phenol mit Formaldehyd erhältlichen Zwischenprodukte wird mit einer Einlage (Faserstoff, Schmiermittel, wärmeleitender Stoff) versehen und dann unter Druck erhitzt, wobei es in ein unschmelzbares und unlösliches Produkt übergeführt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51839. Carl Mijnssen in Wilmersdorf b. Berlin. Unter Verwendung von Azetylzellulose hergestellte Folie, insbesondere für elektrische Isolations- und photographische Zwecke. Die Folie besteht aus wenigstens einer harten spröden Schicht aus Azetylzellulose und mindestens einer weicheren und biegsamen Schicht (Kampferersatzmittel. Standardlack, Nitrozellulose, Harz, Asphalt, Gelatine, Kasein.) K.

Amerikanisches Patent Nr. 1003244. Wilhelm Elsner und Otto Meyer in Hannover. Reinigung von Kautschuk oder Guttapercha. Mit Azetonölen und Wasser extrahiert man aus dem Kautschuk oder der Guttapercha die Harze und wasserlöslichen Verunreinigungen, worauf man das wässrige Extrakt von dem Azetonölextrakt trennt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1003741. Albert Hesse in Wilmersdorf-Berlin. Verfahren zur Herstellung von Harzlösungen. Man erhitzt die Harze mit Estern der Phtalsäure. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1004865. John R. Gammeter in Akron (Ohio). Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschukschläuchen und ähnlichen Gegenständen in beliebigen Längen. Der Schlauch oder andere Gegenstand wird während des Vulkanisierens durch eine geheizte Kammer hindurchgeführt. Beim Eintritt in die Kammer wird ein Draht oder Band schraubenförmig um den Schlauch gewunden, schließt ihn während der Vulkanisation völlig wie eine Form ein und wird beim Austritt aus der Kammer wieder abgewickelt. Der Schlauch 1 wird entweder von einem Haspel abgezogen oder direkt von der Schlauchmaschine in die Vulkanisierkammer 2 eingeführt. Beim Durchgang durch das Mundstück 3 wird Draht von den Spulen 4 abgewickelt und in Schraubenwindungen derart um den Schlauch gewunden, daß die einzelnen Windungen sich berühren. In dieser Umhüllung bewegt sich der Schlauch durch das in der Kammer 2 befindliche Führungsrohr 5 und wird dabei völlig vulkanisiert. Am anderen Ende der Kammer 2, wo der Schlauch heraustritt, ist eine Abwickelvorrichtung vorgesehen, die den Draht vom Schlauch ab und auf Spulen 6 und 7 wieder aufwickelt. Diese Vorrichtung arbeitet genau mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Umwickelvorrichtung am anderen Ende. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1004934. Edwin Taylor in Brooklyn. Tonerdehaltige Masse. Gemisch von Ton, vulkanisiertem und nitriertem (oxydierbarem) Oel. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1005001. James D. Darling in Philadelphia (Pennsylvania.) Herstellung von Radiergummi. Man erhitzt an Harz reichen Kautschuk zum Schmelzen und läßt alsdann die Masse abkühlen und sich setzen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1005554. Paul Kestner in Lille (Frankreich). Verfahren zur Herstellung entwässerter Extrakte. Man dampft die Extrakte (Farbstoff-, Tanninextrakte, Fruchtsäfte) zu dicker Konsistenz dadurch ein, daß man die Temperatur über die Verdampfungstemperatur steigert, und hierauf läßt man die erhitzten Extrakte im Vakuum expandieren. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1006274. Nikolaus Reif in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Die erforderlichen Substanzen (Leinöl und Schwefelchlorür) werden in geeigneten Mischmaschinen unter Drehbewegung gemischt und sodann der Einwirkung von Alkali unterworfen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1009504. Xavier Gosselin in Harpenden in Hertfordshire (England). Vorrichtung zur Behandlung von Kautschukverbindungen und dergl. Die Vorrichtung besteht aus einer Kombination von Apparaten zum Erhitzen und Pressen des Inhaltes einer Serie von Formen und Vorrichtungen zum Bewegen der Formen, so daß jedes Element einen kontinuierlichen Kreislauf macht. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 130. Neutrales Wollfett (Wollschweißfett). Zollsatz 2 Mk. für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller als neutrales Wollfett bezeichnete Ware soll in einem bei der Wäsche von Schafwolle gewonnenen und von Unreinigkeiten (unter Wasser usw.) befreiten Wollfette bestehen und zu Schmierzwecken bei technischen Artikeln Verwendung finden. Sie besteht in einer gelbbraunen, salbenartigen Masse mit starkem Wollfettgeruche. Bei der sachverständigen Untersuchung hat das Versetzen einer Chloroformlösung der Probe mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure eine tief moosgrüne Farbe ergeben. Die Ware ist also cholesterinhaltig. Weiter sind festgestellt worden: der Säuregrad auf 5,0, der Aschengehalt auf 0,06 Prozent, der Gehalt an unverseifbaren Bestandteilen auf 55,32 Prozent (davon unlöslich in Essigsäureanhydrid 49,58 Prozent [des in Essigsäureanhydrid unlösbaren Anteils; Jodzahl 65,7, Refraktion 1,4955, spezifische Drehung —25°]). Aus diesen Feststellungen, insbesondere aus der dunklen Farbe, dem starken Geruch und dem hohen Säuregrad, ergibt sich, daß die Ware in einem nur von Wasser und groben, äusseren Verunreinigungen, wie Sand, Wollfasern und dergleichen, befreiten, nicht mit Mineralöl versetzten Wollschweißfette besteht. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Wollschweißfett usw.", Stichwort „Wollfett" und Stichwort „Abfallfett". Herstellungsland Belgien.

Tarifnummer 250. Talg (feste Fettsäure) Zollsatz 10 Mark für einen Doppelzentner. Die als Talg bezeichnete Ware ist eine graubraune, wachsartige Masse mit wollfettartigem Geruch. Die chemische Untersuchung ergab: Säurezahl 168,3, Verseifungszahl 170,0, Jodzahl 33,7, freie Fettsäuren 81,0 Prozent (darin feste Fettsäuren 42,6 Prozent), Kohlenwasserstoffe (unverseifbare Anteile) 18,2 Prozent. Nach dem Gutachten des Amtschemikers ist die Ware der feste Anteil des destillierten Wollfetts, der nach Abkühlen desselben und nach Entfernung der flüssigen Anteile zurückbleibt. Als Wollfettolein kann die Ware nicht angesehen werden; sie ist vielmehr, da ihr Gehalt an freien Fettsäuren 30 Prozent übersteigt, und sie infolge des hohen Gehalts an festen Fettsäuren die Eigenschaft einer festen Fettsäure besitzt, wie diese zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Fettsäure", Stichwort „Oelsäure" Anmerkungen 2 und 3 und Stichwort „Stearinsäure". Die Ware soll zu technischen Zwecken Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 569. Abfälle von sämischgaren Schaffellen. Zollfrei. Die vorgelegten Proben bestehen aus kleinen, unregelmäßig geformten, zusammengeschrumpften Abschnitten von nicht weiter zugerichteten, ungefärbten, sämischgaren Schaffellen. Die einzelnen Abschnitte sind fast durchweg von schlechter Beschaffenheit und leicht zerreißbar. Nach einem Gutachten der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Freiburg ist bei den Abschnitten eine Verwendung als Leder oder zu Lederwaren ausgeschlossen. Sie sind deshalb als Lederabfälle zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lederabfälle". Die Ware soll zur Herstellung von Degras Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 664. Waterproof-Packstoff. Zollsatz 12 Mark für einen Doppelzentner. Die vom Fragesteller als Waterproof-Packstoff bezeichnete Ware ist ein mit Gummi oder einer dünnen Kautschuklösung und dergleichen bestrichenes oder getränktes glattes Papier aus Zellstoff des Papiermaulbeerbaumes. Das Papier ist auf Papiermaschinen in größeren Rollen in einer Breite von etwa 1 m hergestellt und soll als Packstoff für Ueberseepostpakete verwendet werden, wozu es sich seiner wasserabstoßenden Eigenschaft wegen auch eignet. Es ist nach der Tarifnummer 664 mit 12 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwert „Papier" Ziffer 11. Herstellungsland ist England.

Einfuhr von mit Zellhorn überstrichenen Geweben. Tarifnummer 506. Unter den Bezeichnungen Keratol, Buchbinderzeugstoffe und Ledertuch sind bei mehreren Zollstellen wasserdichte Gewebe eingegangen, deren Ueberzug ein dem Chagrinleder ähnliches Aussehen aufwies. Nachdem festgestellt worden war, daß der Ueberzug Zellhorn enthielt, wurden diese Gewebe zutreffend nach der Tarifnummer 506 mit 90 Mark für einen Doppelzentner verzollt. Da die Anwesenheit von Zellhorn nicht immer ohne weiteres zu erkennen ist und deshalb die Gefahr besteht, daß die Gewebe nach der Tarifnummer 503 oder 504 zum Zollsatze von 60 Mark oder 30 Mark für einen Doppelzentner abgelassen werden, sind die Zollstellen angewiesen worden, bei der Abfertigung derartiger Waren mit besonderer Vorsicht zu verfahren.

Tarifnummer 239. Mineralölrückstände. Zollsatz 10 Mark vertragsmäßig 6 Mark für einen Doppelzentner. Die Oelrückstände bilden eine geruchlose, schwarze, erdige Masse und bestehen aus 20 bis 40 Prozent Mineralschmieröl und 60 bis 80 Prozent gemahlenem Ton und Schmutz. Sie entstehen bei der Reinigung des Oeles als Filterrückstände. Es soll aus ihnen mittels besonderer Auszugsgeräte (Extraktionsapparate), die von dem Antragsteller in den Handel gebracht werden, das Oel wieder gewonnen werden. Die Probe enthält nach dem Untersuchungsergebnis 37 Prozent Mineralschmieröl und 73 Prozent gemahlenen Ton. Sie ist, da sie zolltarifarisch nicht als Schmiermittel in Betracht kommt, als nicht besonders genanntes mechanisches Gemenge anzusehen und deshalb wie Mineralschmieröl der Tarifnummer 239 zuzuweisen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a. Herstellungsländer sind Rußland, Oesterreich, Belgien, Frankreich, England, Schweden. Nach dem Ergebnisse der von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle bewirkten chemischen Untersuchung sind gegen die Zuweisung der Ware zu der Tarifnummer 239 Bedenken nicht zu erheben.

Tarifnummer 239. Rohvaseline. Zollsatz 10 Mark, vertragsmäßig 6 Mark für einen Doppelzentner. Die Ware stellt sich als Erzeugnis der Mineralöldestillation von schwachem Mineralölgeruche dar. Ihre Dichte beträgt bei 15° C. 0,919, ihr Schmelzpunkt ist bei 24° C. und der Erstarrungspunkt bei 23,4° C. ermittelt worden. Tierische oder pflanzliche Fette, fette Oele und Harzöle sind nicht nachgewiesen worden. Die Ware ist daher als mineralisches Schmieröl nach der Tarifnummer 239 mit 10 Mark, vertragsmäßig 6 Mark für einen Doppelzentner zu verzollen. Als Vaseline der Tarifnummer 258 kann sie mit Rücksicht auf den unter 30° C. liegenden Erstarrungspunkt nicht behandelt werden. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmieröle" und Stichwort „Mineralöle", sowie Anleitung für die Zollabfertigung Teil III 37 A Absatz 2. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn. Die Untersuchung der Ware durch die Kaiserlich Technische Prüfungsstelle hat zu folgendem Ergebnisse geführt: 1. Aeußere Beschaffenheit der Probe: schwarzbraun, dünnsalbig. 2. Geruch: schwach mineralölartig. 3. Dichte bei 15° C.: 0,918. 4. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt zwischen 22,5° C. und 25° C. 5. Säuregehalt (SO_3): 0,1 Prozent. 6. Harzöl: nicht vorhanden. 7. Tierische und pflanzliche Fette und fette Oele nicht vorhanden. 8. Verhalten beim Aufstreichen auf Ton: nach 2 Stunden nicht merklich eingetrocknet, glänzend 9. Verhalten beim Abkühlen der ätherweingeistigen Lösung; Ausscheidung dunkelbrauner, klumpiger Stoffe. Da der für den Säuregehalt ermittelte niedrige Wert noch unterhalb der Grenze liegt, bis zu welcher bereits der natürliche Säuregehalt der dunkeln, aus Erdölerzeugnissen ohne Zusatz anderer Stoffe hergestellten Schmieröle ansteigen kann, ist erwiesen, daß Oelsäure in der Ware nicht enthalten ist. Im übrigen sind die in der Tarifauskunft mitgeteilten Untersuchungsergebnisse durch den Befund bestätigt worden. Zur Ergänzung der Unterlagen sind noch die vorstehend unter 8 und 9 aufgeführten Prüfungen ausgeführt worden. Da das Verhalten der Proben bei diesen Versuchen ebenfalls dafür spricht, daß ein „Schmieröl" der Tarifnumer 239 vorliegt, sind gegen die in Aussicht genommene Zollbehandlung Bedenken nicht zu erheben.

Tarifnummer 245. Solignum. Zollfrei. Eine dunkelbraune, noch ziemlich bewegliche Flüssigkeit, auf der Glasplatte auch bei längerer Erwärmung keinen festen Ueberzug bildend, in Weingeist, Aether, Petroläther und Benzol größtenteils löslich, mit Wasser nicht emulgierbar, seifefrei, Dichte bei 15° C.: 1,0956. Asche: 0,06 Prozent (neutral). In den Destillaten wurden Phenole, Basen und Anthracen nachgewiesen. Sie sind sulfonierbar und geben wasserlösliche Sulfonierungsprodukte. Nach den vom Chemiker getroffenen Feststellungen charakterisiert sich die Ware als aus vorwiegend schweren Steinkohlenölen bestehend. Die geringe Menge des pechartigen Destillationsrückstandes (ungefähr 10 Prozent) spricht dafür, daß es sich nicht um Steinkohlenteer an sich handelt. Der Geruch der Ware läßt auf die Möglichkeit eines geringen Zusatzes von Holzteerprodukten schließen, ohne daß ein solcher, übrigens für die Zollbehandlung bedeutungsloser Zusatz chemisch sicher feststellbar wäre. Die Ware ist als schweres Steinkohlenteeröl zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Steinkohlenteeröl". Die Ware soll zur Konservierung von Holz Verwendung finden. Herstellungsland ist England. Die seitens der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommene chemische Untersuchung des Solignum benannten Holzkonservierungsmittels hat die vorstehenden Prüfungsergebnisse bestätigt. Bei der Untersuchung wurde im einzelnen folgendes festgestellt: Das Solignum ist ein stark kohlenstoffhaltiges, dunkelbraunes, nach Steinkoklenteer riechendes Oel von der Dichte 1,095. Es löst sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Petroläther. Die Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Der Aschengehalt des Oeles wurde zu 0,03 Prozent ermittelt. Das Oel enthält geringe Mengen Wasser. Durch Ausschütteln mit Salzsäure lassen sich beträchtliche Mengen von pyridinartig riechenden Basen gewinnen. Bei der Destillation gehen die ersten Anteile wenig unter 200° C. über. Es destillierten sodann: Destillat 1: bis 250° C. = 15 Prozent, Destillat 2: 250—300° C. = 28 Prozent, Destillat 3: 300—350° C. = 30 Prozent. Als Rückstand hinterbleiben 26 Prozent eines sehr weichen Peches. Alle Destillate sind schwerer als Wasser und lösen sich in Weingeist. Das Destillat 1 erstarrt nach kurzer Zeit und scheidet dabei beträchtliche Mengen von Naphthalin aus. Das Destillat 2 bleibt flüssig, enthält reichlich Phenole, wird von starker Salpetersäure nitriert und von Schwefelsäure vollständig in wasserlösliche Verbindung übergeführt. Das Destillat 3 erstarrt nach längerem Stehen ebenfalls fast vollkommen und enthält Anthracen. Dieser Befund weist darauf hin, daß die Ware überwiegend aus einem Gemisch von Destillationserzeugnissen der Steinkohle besteht. Daneben enthält die Ware in geringer Menge anscheinend noch Holzteererzeugnisse. Auf die Anwesenheit derartiger Zusätze deutet die bei der Prüfung gemachte Beobachtung hin, daß das Solignum im Gegensatz zu gewöhnlichem Steinkohlenteer saure Reaktion zeigt, beim Schütteln mit Wasser an dieses holzteerartig riechende, stark saure Stoffe abgibt, welche, mit Eisenchlorid versetzt, Grünfärbung hervorrufen, und ferner, daß das bei der Destillation zurückbleibende Pech verdünnte Natronlauge beim Kochen dunkelbraun



färbt. In Anbetracht der beträchtlichen, aus den Destillationen 1 und 3 abgeschiedenen Mengen von Naphthalin und Anthracen ist anzunehmen, daß der Gehalt der Ware an Holzteererzeugnissen nicht erheblich ist. Das Solignum trocknet auf Metall oder Glas gestrichen nach eintägigem Stehen oder auch längerem Erwärmen nicht ein und kann daher nicht als Lack der Tarifnummer 343 angesehen werden. Für die Tarifierung der Ware kommen nur die beiden Tarifnummern 244 und 245 in Frage. Es ist hiervon die Tarifnummer 245 die zutreffendere, da das Solignum nach dem Ergebnis der Destillation in seiner Zusammensetzung von unverändertem Steinkohlenteer der Tarifnummer 244 nicht unerheblich abweicht.

Tarifnummer 247 Kampolin-Lederschmiere. Zollsatz 15 Mark für einen Doppelzentner. Die Kampolin-Lederschmiere bezeichnete Probe besteht in einer braunen, ölig-fettigen Masse von schmalzartigem Gefüge und eigentümlichem, an erhitztem Lack erinnernden, jedoch nicht teerartigen Geruche. Nach Angabe des Fragestellers soll die Ware aus einer Mischung von Fischtran, Olivenöl, Gummi, Wachs, Unschlitt und Schweinefett hergestellt und dazu geeignet sein, alle Lederarten wasserundurchlässig und weich zu machen. Die Ware ist in runden, mit übergreifenden Deckeln versehenen Büchsen aus Weißblech verpackt. Die chemische Untersuchung der Ware hat ergeben, daß Kampolin in der Hauptsache aus verseifbaren Fetten und fetten Oelen besteht, daneben aber auch beträchtliche Mengen hochsiedenden Mineralöls und mindestens 10 Prozent Wachs enthält. Als eine nach der Tarifnummer 262 zollpflichtige, unter Verwendung von Wachs, Fetten und Oelen hergestellte Schuhwichse kann die Ware nicht angesehen werden, da sie, auf Leder aufgetragen, in die Unterlage eindringt und beim Reiben mit einem Lappen oder beim Bürsten keine blanke Oberfläche liefert. Kampolin ist daher mit Rücksicht auf den 5 Prozent erheblich überschreitenden Gehalt an Wachs als ein mechanisches Gemenge von Wachssalbe — einem Gemisch von Bienenwachs und fettem Oele — und von Schmiermitteln der Tarifnummer 260 zu behandeln und wie zubereitetes Wachs zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Wachssalbe" Absatz 1, Herstellungsland ist Ungarn.

Tarifnummer 260. Schmiermittel. Zollsatz 12 Mark, vertragsmäßig 7,50 Mark für einen Doppelzentner Rohgewicht. Die vorgelegte Probe Schmiermittel ist eine durchscheinende dickflüssige Masse von gelbbrauner Farbe. Die Ware gibt nach dem Gutachten des Amtschemikers mit Wasser eine alkalisch reagierende Flüssigkeit. Sie enthält 2,35 Prozent Wasser, 10,80 Prozent Mineralbestandteile, 86,85 Prozent organische Bestandteile. Die mineralischen Bestandteile enthalten kohlensaures Kalium und Natrium. Die organischen Bestandteile bestehen in der Hauptsache aus Kohlenwasserstoffen mit geringen Mengen Naphthensäuren. Letztere sind mit dem Kalium und Natrium als Salze oder Seife in der Ware enthalten. Die kohlensauren Salze sind erst durch das Veraschen der Seifenmengen entstanden. Die Naphthensäuren sind Karbonsäuren der Naphthene. Die Ware stellt hochsiedende Kohlenwasserstoffe dar, die durch naphthensaure Salze in wasserlösliche Form gebracht worden sind. Sie ist als ein Gemisch von Mineralöl mit mehr oder weniger verseiften organischen Säuren zu bezeichnen. Die als Schmiermittel dienende Ware ist nach der Tarifnummer 260 mit 12 Mark, vertragsmäßig 7,50 Mark für einen Doppelzentner Rohgewicht zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmiermittel" Ziffer 2. Herstellungsland ist Ungarn. Die Ware ist von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle untersucht worden. Die Untersuchung hatte folgendes Ergebnis: Kohlenwasserstoffe 53,6 Prozent, Natriumsalze organischer Säuren 28,5 Prozent, Natriumsulfat ($Na_2 SO_4$) 8,0 Prozent, Wasser 8 Prozent, Verlust 1,9 Prozent. Das scheinbare Molekulargewicht der organischen Säuren wurde zu 320,8 ermittelt. Danach ist anzunehmen, daß das Schmiermittel aus einem stark schwefelsäurehaltigen Abfallerzeugnis durch Neutralisation der darin enthaltenen freien Säuren mittels Alkalien hergestellt ist. Die bei der Neutralisation entstandenen Natronsalze organischer Säuren können als Seifen im Sinne des Zolltarifes nicht angesehen werden; denn nach dem ermittelten hohen scheinbaren Molekulargewicht handelt es sich nicht um Fettsäuren, wie sie zur Bildung von Seifen erforderlich wären. Auch Wollfett- oder Harzsäuren konnten nicht nachgewiesen werden. Eine genauere Kennzeichnung dieser Säuren erwies sich als unausführbar. Die Zollbehandlung der Ware ist hiernach als zutreffend anzusehen.

Tarifnummer 372. Lecith-Albumin. Zollfrei. Ein gelbliches Pulver, welches nach der Angabe des Fragestellers ein Nebenerzeugnis bei der Lecithingewinnung aus Eigelb bildet und zur Herstellung von Nähr- und Kräftigungsmitteln, sowie als Zusatz zu Biskuits, Schokoladen usw. Verwendung finden soll. Es gelangt in größeren Papierbeuteln, auf Wunsch auch in Glasflaschen zur Einfuhr und wird angeblich nur an Fabrikanten und Apotheker zur Weiterverarbeitung geliefert. Nach der chemischen Untersuchung enthält die Ware 11,1 Prozent Stickstoff (entsprechend 69,2 Prozent Stickstoffsubstanz) und 9,2 Prozent wasserlöslichen Anteil. Die Zerlegung durch Verseifung ergab bei einer Säurezahl von 36 und einer Verseifungszahl von 119 als Umsetzungsprodukte neben dem vorhandenen Eiweiß (Vitellin) die Produkte des Lecithins: Fettsäure und Phosphorsäure. Nach der Untersuchung bilden Eiweiß (Vitellin) und Lecithin die Bestandteile der Ware und zwar beträgt der Gehalt an Lecithin etwa 25 bis 33 Prozent. Da Eigelb nur bis zu 4 Prozent Lecithin enthält, ist die Ware weniger ein Nebenerzeugnis bei der Lecithingewinnung als vielmehr ein unmittelbares Erzeugnis aus Eigelb, dem lediglich das Wasser und das Fett, aber kein Lecithin entzogen ist. Nach dem Gutachten des Medizinalamtes in Hamburg kann die Ware unmittelbar als Stärkungsmittel verwendet werden. Die Ware ist, falls sie nicht nach Verpackung und Aufmachung erkennbar zur Verwendung als Heil- und Kräftigungsmittel bestimmt ist, wie der den Hauptbestandteil bildende tierische Eiweißstoff Vitellin, nach der Tarifnummer 372 zollfrei zu belassen. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Eiweißstoffe". Absatz 1. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 336. Solignum, grün. Zollsatz 20 Mk. für einen Doppelzentner. Eine leichtbewegliche, nach Steinkohlenteerölen riechende, grasgrüne, undurchsichtige Flüssigkeit, die dazu dient, Nutzholz durch Anstrich oder Einpressung gegen Fäulnis zu schützen und zugleich zu färben. Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung ist sie frei von Harzen und Weingeist und stellt sich als eine zubereitete Farbe dar, die bei einem Gehalte von 5,86 Prozent an Asche (vorwiegend Eisen, Blei und Chrom) und ungefähr 90 Prozent an Steinkohlenteerölen in der Hauptsache durch Zusatz von Berliner Blau und chromsaurem Blei (in der Mischung Grün ergebend) zu den als Bindemittel dienenden Steinkohlenteerölen gewonnen ist. Die Ware ist, einerlei, ob sie in Aufmachungen für den Kleinverkauf oder nicht in solchen eingeht, als nicht besonders genannte zubereitete Farbe zu verzollen. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Farben usw." Ziffer 3c und 4. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 372. Getrocknetes Eiweiß. Zollfrei. Die von dem Fragesteller vorgelegten, als „Eiweiß in getrocknetem Zustand, 1. eßbar, 2. für technische Zwecke" bezeichneten Warenproben stellen hellgelbe, durchsichtige, hornartige Blättchen und Stückchen dar, die auf der Zunge langsam löslich sind und einen schwachen Geschmack nach Eiweiß haben. In der Probe 2 für technische Zwecke finden sich außerdem noch orangerote bis braunrote Stückchen, sowie vereinzelte Verunreinigungen vor. Nach dem Gutachten der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern in München lösen sich beide Proben in Wasser fast vollständig unter Bildung einer trüben Flüssigkeit auf. Der geringe, wasserunlösliche Anteil beträgt bei Probe 2 etwas mehr als bei Probe 1. Die wässerigen Lösungen reagieren neutral, schäumen stark beim Schütteln und geben nach Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure beim Kochen reichliche flockige Ausscheidungen. Durch Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure, Gerbsäure, Schwermetallsalz- und Neutralsalz-Lösungen, sowie von Weingeist wird aus denselben schon in der Kälte Eiweiß gefällt. Werden die filtrierten wässerigen Lösungen mit Aether ausgeschüttelt, so entsteht eine starke Fällung. Beide geben mit 4/10 gesättigter Ammonsulfatlösung trübe Lösungen. Bei Zusatz der doppelten Raummenge gesättigter Ammonsulfatlösung tritt Fällung von Albumin ein. Ferner geben beide Proben die Millon'sche, die Liebermann'sche, die Adamkiewicz'sche, die Biuret- und die Xanthoprotein-Reaktion und halten sämtliche im deutschen Arzneibuch für getrocknetes Hühnereiweiß vorgeschriebenen Proben. Werden die Lösungen von je 1 Gramm der beiden Proben in 25 ccm Wasser mit starkem Weingeist versetzt, so fallen die Eiweißkörper vollständig aus. Werden diese rasch abfiltriert und mit Wasser angerührt, so gehen nur sehr geringe Mengen wieder in Lösung. Nach den angeführten Untersuchungsergebnissen enthalten die beiden Proben weder Serumeiweiß, Kleber, Gelatine oder Kasein (Käsestoff), noch Dextrin oder Gummi. Ebensowenig konnte ein Zusatz von Kochsalz oder Zucker nachgewiesen werden. Beide Proben sind hiernach als lediglich getrocknetes Hühnereiweiß zu erachten. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Eiweiß" Ziffer 2. Die Ware soll bei der Herstellung von Konditorwaren, sowie beim Präparieren und Kleben von Papier Verwendung finden. Herstellungsland ist Italien. J. B.

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung von Zelluloselösungen von Dr. **Wilhelm Traube** in Berlin. (Deutsche Patent-Anmeldung T. 15850 vom 9. I. 1911.) Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Zellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodukte mit Auflösungen von Kupferhydroxyd in Lösungen von aliphatischen Diaminen behandelt. — Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß die wässrigen und alkalischen Lösungen der Alkylendiamine (z. B. des Aethylendiamins, Trimethylen-, Tetramethylendiamins) unverhältnismäßig große Mengen Kupferhydroxyd aufzunehmen vermögen. Solche Lösungen können (ähnlich der Schweizerschen Lösung) Zellulose, Zellulosehydrat, Oxyzellulose usw. auflösen, wobei der Gehalt der Kupferoxyd-Aethylendiaminlösung an Aethylendiamin nur gering (2 bis 8%) zu sein braucht. Zur Ausfällung der Zellulose aus einer solchen Lösung bedarf es natürlich nur einer sehr viel geringeren Menge Säure als zu ihrer Ausfällung aus der Schweizerschen Lösung, was auf die Beschaffenheit der ausfallenden Zellulose von erheblichem Einfluß ist.

Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Homologen. Von Dr. Geza **Austerweil** in Neuilly bei Paris. Deutsche Patent-Anmeldung A. 19198, Kl. 120, vom 1. August 1910. Das



vorliegende Verfahren betrifft die Darstellung von für die Herstellung von kautschukähnlichen Produkten wichtigen Butadien-Derivaten durch Kondensation von Vinyl-Halogeniden miteinander oder mit substituierten Vinyl-Halogeniden mit Hilfe von Magnesiummetall. Man kann bekanntlich diese Reaktion auch ausführen, wenn man z. B. ein Vinyl-Halogenid mit Natriummetall erhitzt. Die Reaktion erfolgt aber hierbei nur träge und unvollkommen, da ein zu starkes Erhitzen der Produkte infolge der großen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes schwierig ist. Man könnte auch eine Kondensation mit Aluminiumchlorid zwischen einem Vinyl-Halogenid und einem Vinyl-Kohlenwasserstoff bewerkstelligen, wobei die Reaktion bei Verwendung eines künstlichen Druckes günstiger verläuft (vgl. Elbs, die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoff-Verbindungen II (1891), S. 63, Zeilen 4 und 5 von unten). Diese Verfahren geben also keine genügend günstigen Resultate. Weit bessere Resultate erhält man bei der Verwendung von Magnesium als Kondensationsmittel, indem in ätherischer Lösung oder in benzol-ätherischer Lösung gearbeitet wird. Hierbei erfolgte die Reaktion bei niedriger Temperatur und regelmässiger. Geht man von einem Vinyl-Halogenide aus und kondensiert dieses mit alkylsubstituierten Vinyl-Halogeniden und mittels Magnesium, so verläuft die Reaktion derart, daß neben der Hauptreaktion, d. h. der Bildung eines Aykyl-substituierten Butadiens, fast nur solche Nebenreaktionen verlaufen, welche ebenfalls Butadiene oder deren Homologe ergeben, so daß das Endprodukt der Reaktion zwar aus verschiedenen Butadien-Derivaten besteht, die aber ebenfalls zu kautschukartigen Produkten, welche mit salpetriger Säure das Harriessche oder Alexandersche Nitrosit-Derivat geben, weiter polymerisiert werden können. Der Reaktionsvorgang soll durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$CH_2 : CR^1 + CH_2 : CR^1 R^2 + Mg = Mg R_2$$
$$+ CH_2 : CR_1 CR_1 : CH_2$$

worin R ein Halogenatom, R' ein Alkyl (gegebenenfalls Aryl) oder Wasserstoff darstellen kann. Die so erhaltenen Butadien-Derivate können nach bekannter Art, z. B. mit einer Säure im Autoklaven (Bouchardat-Tilden), oder durch den Einfluss des Sonnenlichts, oder sogar durch Stehenlassen, oder durch Einwirkung ultravioletter Strahlen etc. in die, in Benzol unlösliches Nitrosit ergebenden Kautschuk-Derivate umgewaudelt werden.

Beispiel: 107 g Vinylbromia werden langsam zu 24 g Mg., das sich in 400 ccm wasserfreiem Aether befindet, zutropfen gelassen. Nach erfolgter Bildung des Magnesiumalkylhalogenides wird langsam 75 g β-Chlorpropylen zutropfen gelassen. Nachdem die stürmische Reaktion vorüber ist, wird noch einige Zeit erwärmt, dann das Ganze auf ein Gemisch von Eis und verdünnter Essigsäure geschüttet und aus dem Reaktionsprodukt das Isopren herausfraktioniert. S. P. 35. Statt Aether kann man, wegen der Gleichheit der beiden Siedepunkte, auch wasserfreies Benzol als Lösungsmittel nehmen, jedoch ist die Anwendung einer gewissen Menge Aether stets notwendig. Das Produkt besteht hauptsächlich aus Isopren, d. h. Monomethyl-Butadien; es enthält aber auch in geringerer Menge einfaches Butadien, das eventuell als Gas entweicht und durch einen Eiskühler aufgefangen werden kann, sowie Dimethyl-Butadien

Patent-Anspruch: Verfahren zur Darstellung von Butadien und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß halogensubstituierte Vinylkohlenwasserstoffe für sich, aber in Mischung mit einem anderen halogenierten Vinylkohlenwasserstoff der Einwirkung von Magnesium unterworfen werden.

Regeneriertes Terpentinöl. Von Prof. Dr. J. Marcusson. (Mitt. d. Mat.-Prüf.-Amt.) Es wird als Nebenprodukt bei der synthetischen Darstellung von Kampfer aus amerikanischem Terpentinöl gewonnen; diese Industrie hat bekanntlich in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt. In folgender Tabelle sind die Eigenschaften von zwei hier untersuchten Proben regenerierten Terpentinöls den Eigenschaften reinen amerikanischen Terpentinöls gegenübergestellt. Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, unterscheiden sich die beiden regenerierten Terpentinöle von dem ursprünglichen Oel durch höheres Brechungsvermögen, niedrigere Bromzahl, größeren Gehalt an schwefelsäureunlöslichen Anteilen und weit höheren Siedepunkt. Probe b zeigt außerdem erniedrigtes spezifisches Gewicht und auffällig geringes Drehungsvermögen. Die zum Teil beträchtlichen Verschiedenheiten in den Eigenschaften der beiden regenerierten Terpentinöle untereinander erklären sich dadurch, daß verschiedenartige (z. T. patentierte) Verfahren sowohl zur Gewinnung des künstlichen Kampfers wie zur Regenerierung des Terpentinöls benutzt werden. Die Ueberführung des Terpentinöls in Kampfer beruht darauf, daß zunächst in Terpentinöl z. B. bei Gegenwart eines Lösungsmittels Salzsäuregas eingeleitet wird. Dabei scheidet sich festes Pinenhydrochlorid aus, das durch Behandeln mit Seife, Natriumphenolat oder anderen salzsäureabspaltenden Mitteln in das dem Pinen isomere Kampfen übergeführt wird. Letzteres wird in Isoborneol umgewandelt und dieses zu Kampfer oxydiert. Ein anderes Verfahren beruht darauf, daß Pinen direkt durch Erhitzen mit gewissen organischen Säuren in Isoborneolester übergeführt wird, den man dann verseift und ebenfalls oxydiert. Letztere Darstellungsweise ist aber nach Semmler[1]) noch von untergeordneter Bedeutung. Bei der Gewinnung von Kampfer nach ersterem Verfahren wird durch Einleiten von Salzsäure in Terpentinöl neben dem festen weiter zu verarbeitenden Pinenhydrochlorid ein flüssiger Anteil als Nebenprodukt erhalten, der zur Herstellung des regenerierten Terpentinöls dient. In diesem flüssigen Anteil sind enthalten[2]) ein dem festen Pinenhydrochlorid isomeres flüssiges Chlorhydrat des Pinens, ferner unter Isomerisation aus Pinen entstandenes Limonendichlorhydrat und wahrscheinlich auch Limonenmonochlorhydrat. Spaltet man nun die Salzsäure wieder ab, was nach Literaturangaben z. B. durch Destillation über Kalk geschieht, so erhält man außer Pinen und Limonen infolge der hohen Reaktionstemperatur noch Invertierungsprodukte wie Terpinolen und Terpinen, endlich auch noch Cymol. Alle diese Stoffe können also im regenerierten Terpentinöl enthalten sein. Da sie in der Mehrzahl höher als Pinen (Siedep. 159°) und zwar gegen 175° sieden, ist es erklärlich, daß die beiden hier geprüften regenerierten Terpentinöle weit höheren Siedebeginn als reines Terpentinöl zeigen und im wesentlichen zwischen 170 und 175° destillieren. Die großen Unterschiede im Siedeverhalten des ursprünglichen und des regenerierten Terpentinöls bieten eine Handhabe, um regeneriertes Terpentinol in einer Probe nachzuweisen. Verdacht auf Gegenwart regenerierten Oels liegt dann vor, wenn nicht, wie es für Terpentinöl normal ist. 75—80% einer Probe bis 162° übergehen. Dabei ist natürlich vorausgesetzt, daß andere Zusätze wie Kienöl, Benzin usw. durch besondere Prüfung ausgeschlossen sind und daß nicht alte verharzte Terpentinöle vorliegen.

Webelin. Während bei Linoleum ein Grundgewebe aus Jute mit einem oberen Ueberzug aus oxydiertem Leinöl, Harzen, Korkmehl und Erdfarbstoffen versehen wird, haben neuerdings die Gummiwerke Elbe A.-G. in Piesteritz einen besonders für Wandverkleidungen bestimmten Webestoff Webelin erfunden, bei dem die Fäden oben angebracht sind und so dekorativ wirken; das dabei zur Verwendung gelangende Garn scheint aus Holzstoff hergestellt zu sein, die Füllmasse ist lederartig. Das Erzeugnis ist unempfindlich gegen Wasser und Seife, Licht und Wärme; in verschiedenen Dessins hergestellt macht Webelin einen sehr guten Eindruck und dürfte, außer zu Wandverkleidungen auch sonst vielfache Verwendung finden, ähnlich wie Linoleum und Wachstuch.

[1]) Die ätherischen Oele, 1906 Bd. 3 S. 353.
[2]) a. a. O. Bd 2 S. 190.

Eigenschaften regenerierter Terpentinöle im Vergleich zu amerikanischen Terpentinölen.

Art der Probe	Aeußere Erscheinungen (in 6 cm dicker Schicht)	Spezifisches Gewicht bei 15° C.	Brechungsexponent bei 15° C.	Optisches Drehungsvermögen α_D	Bromzahl	Verhalten beim Behandeln		Siedeanalyse			
						mit —10° C. kalter Salpetersäure	mit konz. und darauf mit rauch. Schwefelsäure nach Herzfeld. Unlösliche Anteile %	Siedebeginn C°	155 bis 162 C° etwa %	bis 165 C° etwa %	bis 175 C° etwa %
Amerikanische Terpentinöle	dünnflüssig. wasserhell, gelblich, mi der Geruch	0,865 bis 0,875	1,4710 bis 1,4735	meist +9 bis +14°	2,15 bis 2,3	völlig löslich	1—11	155	75—80	20—25	
Regeneriertes Terpentinöl a	dünnflüssig, hellgelb, milder Terpentinölgeruch	0,8738	1,4788	+6,7°	2,04	desgl.	14	164	—	10	75
Regeneriertes Terpentinöl b	desgleichen, aber mit unangenehmem Nebengeruch	0,8559	1,4762	+0,08°	1,8	desgl.	13	170	—	—	100

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. März 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 5

Kalander für Kautschuk.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau.

Die fertig gemischte Kautschukmasse dient in der Regel nicht unmittelbar zur Herstellung von Kautschukwaren, vielmehr wird die Masse zunächst in die Form eines Zwischenproduktes gebracht, aus dem die verschiedenen Gegenstände zusammengesetzt werden. Dieses Zwischenprodukt ist die sogenannte Kautschukplatte, die in der jeweils erforderlichen Stärke durch den Kalander hergestellt wird. Dies ist ein Walzwerk mit zwei oder mehreren übereinander angeordneten horizontalen Walzen, die geheizt und gekühlt werden können und deren Entfernung voneinander durch eine Parallelstellvorrichtung genau eingestellt werden kann. Entsprechend der besonders bei dünnen Platten erheblichen Arbeitsleistung sind die Walzen sehr kräftig, bei einer Länge von etwa 1200 mm beträgt der Durchmesser 500 bis 550 mm, indessen sind längere Walzen, z. B. von 1500 mm Länge, und stärkere, beispielsweise von 750 mm Durchmesser, heute keineswegs selten. Meist laufen die Walzen in Ringschmierlagern und sind unter Dampf geschliffen und hochpoliert, für einzelne Sonderzwecke verwendet man aber auch profilierte Walzen. Bei den zum Ziehen der Kautschukplatten dienenden Kalandern laufen alle Walzen mit der gleichen Geschwindigkeit, vielfach mit vier Umdrehungen in der Minute. Die Herstellung der Platten erfolgt im allgemeinen auf zweierlei Art. Bei dem einen Verfahren wird das vorgewärmte plastische Material auf der einen Seite der Maschine zwischen die Walzen gegeben und tritt an der anderen Seite in einer der Einstellung der Walzen entsprechenden Stärke heraus. Die Abbildung 1 zeigt die vordere Ansicht eines Zweiwalzenkalanders, der Arbeiter hält hier eine größere Menge Kautschukmasse gegen die Walzen, welche ziemlich eng gestellt sind, so daß eine verhältnismäßig dünne Platte gezogen wird.

Auf dieser Abbildung ist auch recht gut die Einstellvorrichtung für die obere Walze zu erkennen; die untere Walze liegt bei einem solchen Kalander in festen Lagern. Zur Einstellung dienen vertikale, auf die Walzenlager wirkende Preßschrauben, die durch Schneckenräder und Schnecken auf einer Handradwelle gedreht werden können. Links vom Arbeiter sitzt auf der unteren Walze das große Antriebszahnrad, rechts befinden sich die beide Walzen verbindenden Kuppelräder, sämtliche Räder sind sorgfältig in Schutzkästen eingeschlossen. Das zwischen den Walzenständern unten unmittelbar vor den Beinen des Arbeiters befindliche Brett ist das Trittbrett für eine Momentausrückvorrichtung, die bei einer solchen gefährlichen Maschine sehr nötig ist. Auf der Rückseite des Kalanders (s. Fig. 2) wird die ausgewalzte Platte zusammen mit einem von einer Holzrolle sich abwickelnden Stoffstreifen entsprechender Breite auf eine weitere Rolle aufgewickelt, die bei der veranschaulichten

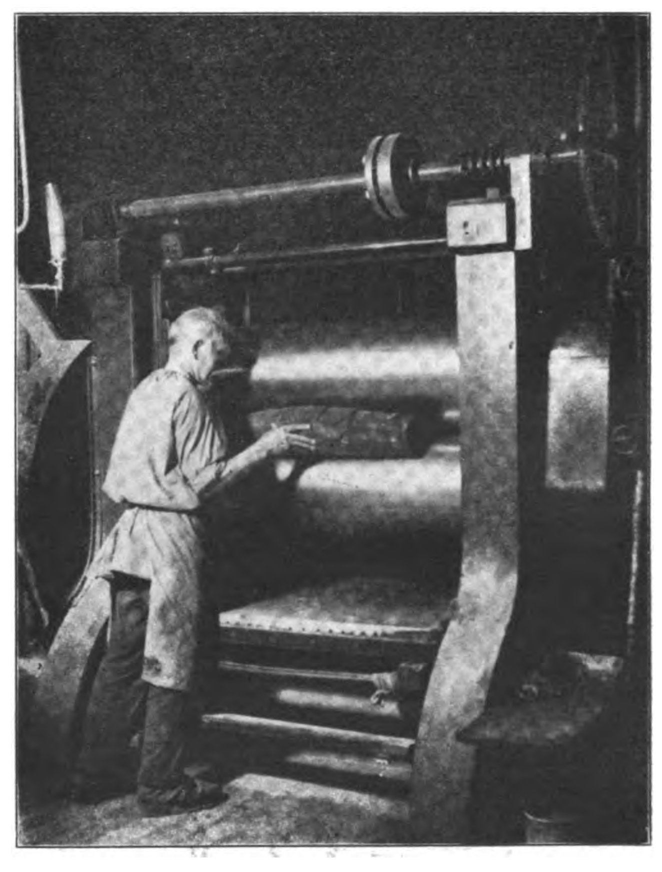


Fig. 1. Vordere Ansicht eines Zweiwalzenkalanders.

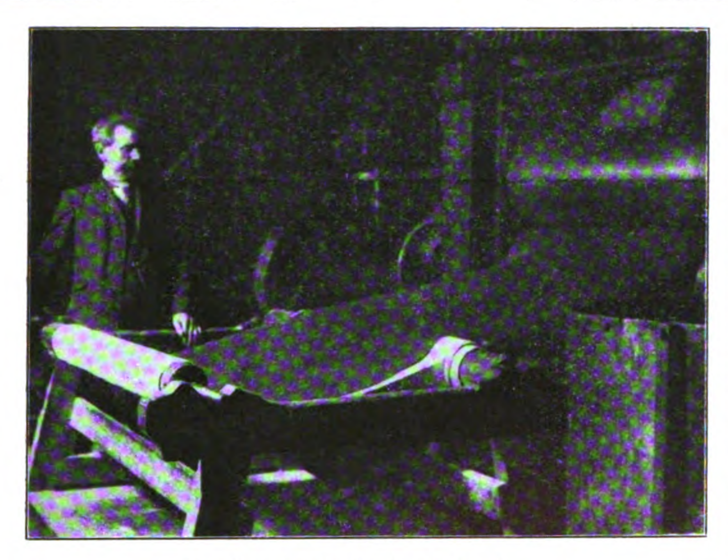


Fig. 2. Rückseite des Kalanders.

Maschine von Hand gedreht wird. Diese Einrichtung ist zwar für viele Zwecke der Fabrikation völlig ausreichend, handelt es sich aber darum, sehr dünne Platten herzustellen, oder kommt es sehr auf genau gleichmäßige Stärke der Platten an, dann benutzt man besondere maschinell angetriebene Aufwickelvorrichtungen, die später noch erwähnt werden.

Während man bei dem beschriebenen Verfahren Platten von beliebiger Länge herstellen kann, da die verarbeitete Masse ohne weiteres ergänzt werden kann, ergibt das zweite Verfahren nur Platten, deren Länge dem Walzenumfang entspricht. Hierbei läßt man die Kautschukmasse um die untere Walze herumlaufen, so daß diese von einer Schicht in der gewünschten Stärke umgeben wird. Nunmehr schneidet man durch einen schnellen Schnitt parallel zur Walzenachse den Kautschuk auf der Walze durch und zieht die Platte vorn von der unteren Walze ab. Derartig erhaltene Platten verwendet man vielfach zur Fabrikation chirurgischer Weichgummigegenstände, Luftkissen, Hutbeutel usw.

An Stelle des bisher beschriebenen, früher allgemein üblichen Zweiwalzenkalanders verwendet man heute zum Ziehen von Platten meist Kalander mit mindestens 3, vielfach auch mit 4 bis zu 6 Walzen. Eine größere Anzahl von Walzen ist — abgesehen von Sonderzwecken — zweckmäßig, wenn besonders dünne Platten gezogen werden sollen. Einen Dreiwalzenkalander moderner Bauart zeigt die Figur 3; die mittlere Walze liegt in festen Lagern und trägt auf dem einen Zapfen das große Antriebszahnrad, während die Lager der oberen und der unteren Walze im Walzengestell verschiebbar angeordnet sind und durch eine Stellvorrichtung je nach der Dicke der Platten eingestellt werden können. Bei der abgebildeten Maschine werden die Stellschrauben beider Walzen mittels eines einzigen Handrades gedreht, meistens sieht man bei einer solchen Anordnung Kupplungen vor, um beide Walzen nicht nur gleichzeitig, sondern auch einzeln verstellen zu können. Statt dessen verwendet man nicht selten

Fig. 3. Dreiwalzenkalander. (Francis Shaw & Co., Bradford-Manchester.)

zur Einstellung jeder Walze ein besonderes Handrad, die Zwischenwellen und -antriebe fallen dann fort.

Auf der Vorder- wie auf der Hinterseite der Maschine ist parallel zu den Walzen je eine vierkantige Stange leicht auswechselbar gelagert. Die vorn liegende wird von der unteren Walze mittels Zahnräder (Fig. 3 links) unter Vermittlung einer durch Handrad einstellbaren Reibungskupplung angetrieben und dient zum Aufwickeln des Zwischenstoffes, der sich auf der anderen lose drehbaren Stange befindet. Um die Spannung des Stoffes genau regeln zu können, ist auch auf der den Stoff tragenden Stange eine Bremsvorrichtung vorgesehen, die mehr oder weniger festgezogen werden kann.

Während die Kautschukmasse zwischen die beiden oberen Walzen eingebracht wird und die Mittelwalze auf der Hinterseite der Maschine in der gewünschten Dicke umgibt, wird der Zwischenstoff über die untere Walze geführt und tritt demgemäß zusammen mit der gewalzten Platte vorn heraus. Die untere Walze ist hierbei so eingestellt, daß fast keine Pressung zwischen Mitläuferstoff und Platte vorhanden ist. In demselben Maße wie Kautschuk ausgewalzt wird, wickelt sich Stoff ab und auf die vordere Stange auf, entsprechend der zunehmenden Dicke der sich auf dieser Stange bildenden Rolle aus Kautschukplatte und Zwischenstoff wird die Reibungskupplung im Antriebe gelöst, so daß die Stange allmählich langsamer umläuft. Außer der beschriebenen Stoffführung wird noch eine andere angewendet, bei der der Stoff die untere Walze nur auf der Unterseite umgibt. Hierzu ist eine höhere Lagerung der Aufwickelvorrichtung erforderlich, außerdem muß der Stoff in entgegengesetzter Richtung laufen als bei der erwähnten Führung des Stoffes. Besonders bei dünnen Platten machen sich Unregelmäßigkeiten im Gange der Maschine sehr störend bemerkbar. Aus diesem Grunde verwendet man an Stelle der früheren Zahnräder mit geraden Zähnen allgemein Räder mit Winkelzähnen oder wenigstens mit versetzten geraden Zähnen. Da es sich bei den Walzwerken der Kautschukwarenfabriken um Maschinen mit stark schwankendem Kraftbedarf handelt, ist der Gang der Transmission in der Regel nicht völlig regelmäßig. Um den Kalander auch hiervon unabhängig zu machen, empfiehlt sich Einzelantrieb durch eine besondere Dampfmaschine oder Elektromotor, man ist dann auch in der Lage, die Geschwindigkeit des Kalanders zu verändern. Bei den Kalandern mit vertikal übereinanderliegenden Walzen ändert sich bei einer Aenderung der Stellung der Mittelwalze, die bei geringen Lagerabnutzungen infolge ungleichmäßiger Erwärmung der Kautschukmasse ohne weiteres eintreten kann, auch die Entfernung zwischen Mittel- und Unterwalze und demgemäß die Dicke der Kautschukplatte. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, ordnen Stratton, Seymour und Claremont (britische Patentschrift Nr. 12255 v. J. 1905) die Walzen derart an, daß zwei von einem Punkt der Achse der Mittelwalze auf die Achsen der beiden anderen Walzen gefällte Lote einen rechten Winkel einschließen. Bei einer solchen Walzenanordnung wird die Entfernung

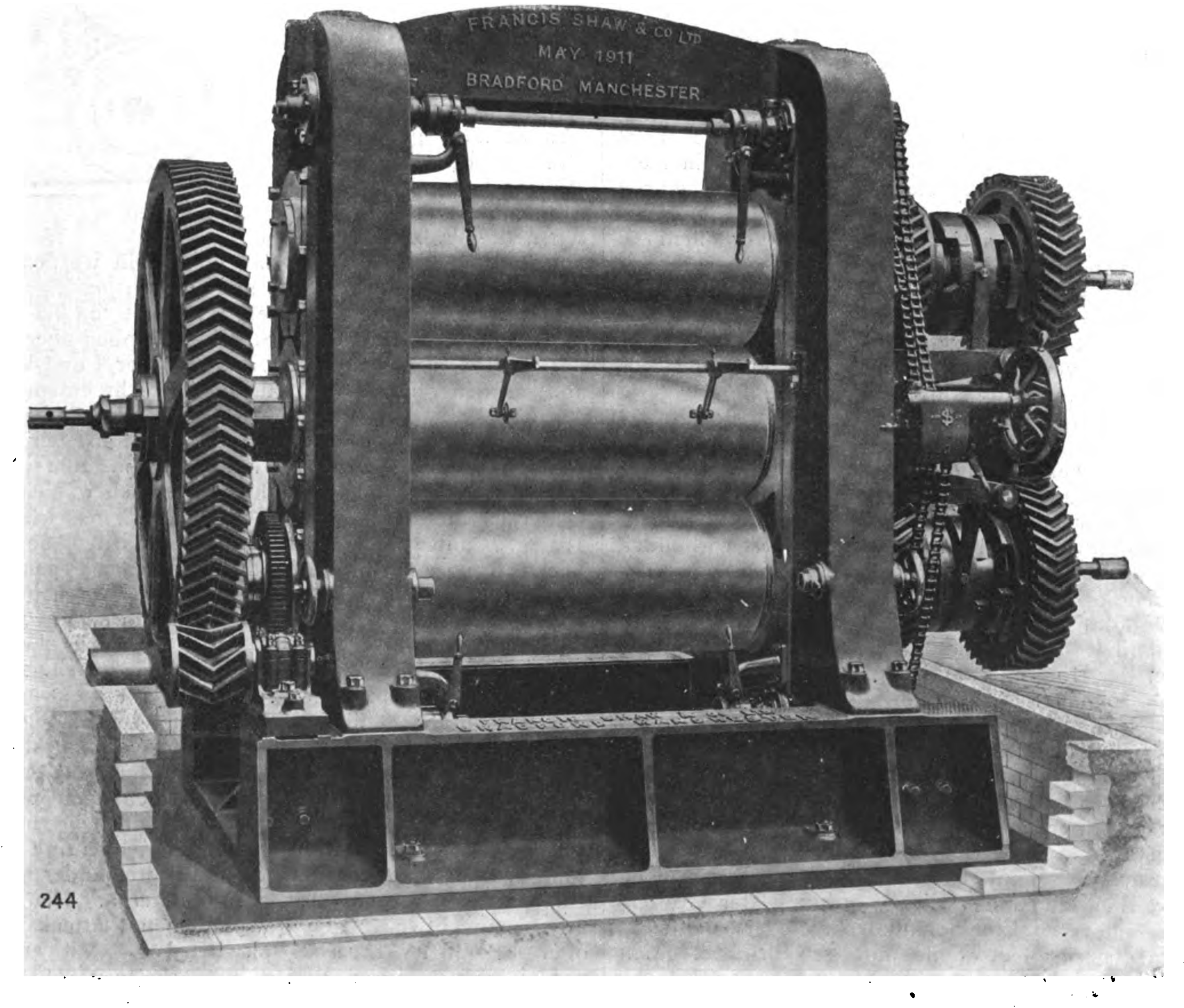


Fig. 4. Dreiwalzenkalander mit Friktionseinrichtung. (Francis Shaw & Co. Ltd., Bradford-Manchester.)

von Unter- und Mittelwalze durch Schwankungen der Einstellung der Mittelwalze in bezug auf die Oberwalze nur ganz unwesentlich geändert.

Läßt man die Unterwalze auf den durchlaufenden Stoff pressen, dann vereinigt sich der Stoff mit dem Kautschuk derart, daß eine Trennung beider Schichten nicht möglich ist, man erhält also einen mit Kautschuk überzogenen Stoff, der nicht nur bei der Fabrikation von Kautschukwaren, sondern auch nach der Vulkanisation als Gummistoff vielfach Verwendung findet.

Da diese Arbeit als „Streichen" eines Stoffes bezeichnet wird, nennt man den hierzu benutzten Kalander „Streichkalander". Die Wirkung des Kalanders wird eine wesentlich bessere, wenn die Umfangsgeschwindigkeiten der beiden Walzen, zwischen denen der Stoff hindurchläuft, verschieden sind. Meist läßt man daher die mittlere Walze etwas schneller laufen als die beiden anderen, welche die übliche Tourenzahl haben. Wegen der demgemäß zwischen dem Stoff und der auf diesem laufenden Walze vorhandenen Reibung, bezeichnet man diesen Kalander auch als Friktionskalander.

Gegenüber der sonst üblichen Herstellung von Kautschuküberzügen auf Stoffen durch Auftragen von Kautschuklösung mittels der Streich- oder Spreadingmaschine weist das Arbeiten mit dem Streichkalander recht wesentliche Vorzüge auf. Zunächst fällt die gesamte Arbeit zur Herstellung der Kautschuklösung mit den damit verbundenen Kosten fort, dann ist keine Trocknung des gestrichenen Stoffes erforderlich, die bekanntlich wegen der Dämpfe des Lösungsmittels mancherlei Uebelstände im Gefolge hat, woraus sich eine schnellere Arbeit zu geringeren Kosten ergibt. Für zarte Stoffe mit sehr dünnen Ueberzügen läßt sich allerdings der Kalander meist nicht verwenden, hierfür kommt dann nur die Spreadingmaschine in Frage.

Da nun ein Kalander ein recht erhebliches Kapital repräsentiert, so daß nicht immer für das Streichen ein besonderer Kalander aufgestellt werden kann, wurde der Plattenkalander so eingerichtet, daß er auch zum Streichen brauchbar ist. Hierzu war vor allem ein anderer Antrieb der Walzen erforderlich. Derartige Kalander sind daher mit zwei verschiedenen abwechselnd einzurückenden Antrieben versehen, der eine für gleiche Geschwindigkeit der Walzen dient zum Plattenziehen, der andere für verschiedene Geschwindigkeit zum Streichen. Diese Anordnung kann in mannigfaltiger Weise ausgebildet sein, eine neuere Ausführungsform von Francis Shaw in Manchester zeigt Fig. 4. Auf jeder Walze sitzen zwei verschiedene Zahnräder mit den üblichen Winkelzähnen. Die Räder auf den Zapfen der oberen und der unteren Walze können mittels Klauenkupplungen abwechselnd mit den Zapfen fest verbunden werden, so daß entweder der gleichmäßige oder der verschiedene Antrieb wirksam ist. Der abgebildete Kalander zeigt im übrigen manches Bemerkenswerte. Zunächst handelt es sich um eine sehr kräftige schwere Maschine, der Durchmesser der Walzen beträgt 710 mm, ihre Länge 1675 mm und das Gewicht ungefähr 65000 kg. Der Antrieb der Stellspindeln erfolgt durch Ketten, oben und unten sind die Kupplungen zu erkennen, welche ein verschiedenes Einstellen der Walzenlager gestatten. Links ist der Antrieb der Aufwickelvorrichtung vorgesehen, die Lager und die Bremseinrichtuug für die Zwischenstoffrolle sind in geschickter Weise in das Walzengestell eingebaut. Die tiefe Lagerung der Walzen erleichtert die Bedienung, die Anordnung der Gestelle auf einem schweren Fundamentkörper sichert die richtige Lage der einzelnen Teile und gewährleistet einen ruhigen Gang der Maschine.

Die Anordnung der Antriebsräder auf einer Maschinenseite ermöglicht eine einfache Kupplungseinrichtung. Allerdings muß die hierdurch erforderliche Verlängerung der Walzenzapfen mit in den Kauf genommen werden. Die sich hieraus ergebenden Mißstände hat man durch eine zweite Lagerung der Walzenzapfen zu beseitigen gesucht, oder man hat jeden Antrieb auf eine Maschinenseite verlegt. Letzteres ist wohl für die eine Seite günstig, verschlechtert aber die Verhältnise auf der Seite, wo das große Antriebszahnrad sitzt, denn dieses muß entsprechend nach außen gerückt werden, so daß der betreffende Walzenzapfen länger sein muß. Zum Kuppeln der Zahnräder bei gesonderter Anordnung werden vielfach Zugkeile benutzt. Die Kombinierung des Platten- mit dem Streichkalander erscheint im allgemeinen nicht zweckmäßig und zwar nicht nur vom Standpunkt des Konstrukteurs, sondern auch von dem des Fabrikanten. Allein die Umstellung der Maschine nimmt wertvolle Zeit in Anspruch, außerdem muß die Mittelwalze beim Streichen etwas stärker geheizt werden, so daß das Wechseln der Arbeit entweder ein besonderes Heizen oder Abkühlen der Walzen erfordert.

Das Streichen von Stoffen auf beiden Seiten, was beispielsweise für solche, die als Einlagen in Kautschukwaren dienen sollen, unerläßlich ist, kann mit dem Dreiwalzenkalander ohne weiteres in einem einzigen Arbeitsgange nicht ausgeführt werden. Um dies dennoch zu ermöglichen, hat William Coulter (amerik. Ptschr. 616434) die in Fig. 5 schematisch dargestellte Anordnung getroffen. Vor den beiden oberen Walzen 1 und 2 liegt ein Streichkörper 4, der zwischen die Walzen greift und in bezug auf diese genau eingestellt werden kann.

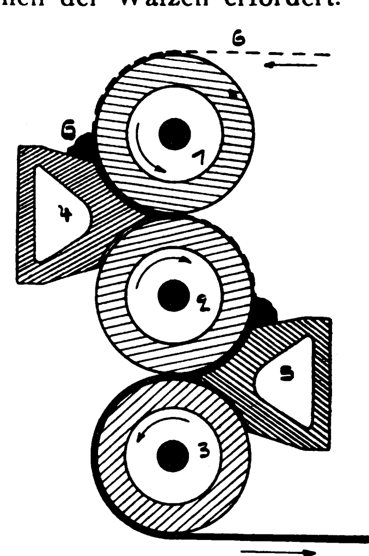


Fig. 5.

Ein ähnlicher Körper 5 ist auf der entgegengesetzten Seite der Maschine zwischen Walzen 2 und 3 vorgesehen. Der zu streichende Stoff 5 wird oben über Walze 1 geleitet, gelangt zwischen Streichkörper 4 und Walze 1 und wird hier mit einer Kautschukschicht entsprechend der Einstellung des Körpers 4 überzogen, indem über diesem Körper Kautschukmasse 6 zugeführt wird. Der einseitig gestrichene Stoff kommt dann zum zweiten Streichkörper 5 und erhält hier in gleicher Weise den Ueberzug auf der anderen Seite, da die gestrichene an Walze 2 anliegt. Der fertige Stoff wird dann unter Walze 3 abgeführt. Verwendet man einen symmetrisch ausgebildeten Streichkörper mit einem durch die zwischen den Walzen liegende Kante führenden Schlitz, durch den der Stoff geleitet wird, während oben und unten am Streichkörper Kautschukmasse eingebracht wird, dann ist das Doppelstreichen auch mit einem Zweiwalzenkalander möglich. Sehr genaue gleichmäßige Auftragung ist allerdings hierbei kaum zu erreichen.

Da mehr als 1 mm dicke Kautschukplatten, die völlig frei sind von Luftblasen, im allgemeinen in einem Walzgange nicht hergestellt werden können, ist man zur Bildung stärkerer Platten gezwungen, mehrere dünne Platten übereinander zu legen und miteinander zu vereinigen, sie, wie man sagt, zu doublieren. Hierzu benutzt man entweder den gewöhnlichen Plattenkalander, oder besondere Doublierkalander. Mit ersterem wird in der üblichen Weise eine Platte gezogen und mit dem Zwischenstoff aufgewickelt. Nun setzt man die Rolle mit der gezogenen Platte an die Stelle der Stoffabwickelrolle und zieht eine weitere Platte, wobei

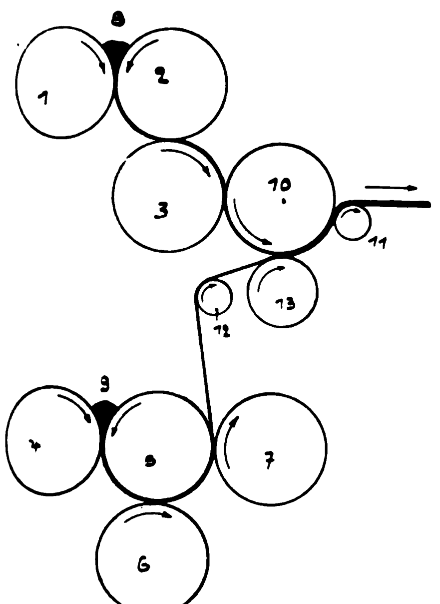


Fig. 6.

man den Zwischenstoff mit der ersten zwischen den entsprechend eingestellten beiden unteren Walzen hindurchlaufen läßt. Hierbei muß dafür gesorgt werden, daß die erste und die zweite Platte zusammengepreßt wird. So erhält man eine unteilbare doppelt so starke Platte und kann eventuell noch weitere Schichten aufbringen.

John H. Pearce (amerik. Patentschr. Nr. 697 217) benutzt zum gleichen Zweck ein Walzwerk, dessen Bauart die Figur 6 schematisch zeigt. Mittels der Walzen 1, 2, 3 und 4, 5, 6, 7 wird je eine Platte von der bei 8 und 9 zugegebenen Kautschukmasse gezogen. Während die mit den ersten Walzen erhaltene Platte über Walzen 10 und 11 fortgeführt wird, leitet man die mit den anderen Walzen hergestellte über Rolle 12 und die Walze 13, welche zunächst von Walze 10 weit abgestellt ist. Um dies zu ermöglichen, ist Walze 13 in Hebeln gelagert, die durch Gewichte belastet werden können, wenn Walze 13 gegen Walze 10 gepreßt werden soll. Dies geschieht, sobald die beiden Platten die richtige Stärke haben, was in der Regel erst nach einigem Probieren erreicht wird, und dann werden beide Platten zwischen den Walzen 10 und 13 doubliert.

Eine etwas andere Bauart zeigt der Doublierkalander von Frank H. Turner (amerik. Ptschr. 727 229), vgl. Fig. 7. Hier liegen 6 Walzen 1, 2, 3, 4, 5, 6 übereinander, zwischen Walzen 1 und 2, sowie 5 und 6 wird Kautschukmasse gebracht, und die gezogenen Platten werden den Walzen 3 und 4 zugeführt, zwischen denen das Doublieren erfolgt. Nunmehr wird die Platte um die Walze 7 geleitet, welche gekühlt wird und gelangt über Walze 8 aus der Maschine heraus. Da die Zeitdauer des Kühlens bei den verschiedenen Massen ebenfalls verschieden ist, ruht Walze 8 in Armen, die um die Achse der Walze 7 drehbar sind. Je nach der Einstellung der Walze 8 umspannt die Platte daher einen mehr oder weniger großen Teil des Umfangs von Walze 7.

Schließlich sei noch der Doublierkalander von C. G. Haubold jr. in Chemnitz erwähnt. Er ist aus der schematischen Fig. 8 ersichtlich. Unweit eines Zweiwalzenkalanders 1 ist eine große Trommel 2 drehbar gelagert, die geheizt werden kann und derart gedreht wird, daß ihre Umfangsgeschwindigkeit mit der der Kalanderwalzen übereinstimmt. Die mit dem Kalander 1 gezogene dünne Platte 3 gelangt über ein Förderband 4 zur Trommel 2 und wird auf diese in so viel Lagen aufgewickelt, bis die Platte die gewünschte Dicke besitzt. Eine mittels Gewichtshebel gegen die Trommel 2 gepreßte Walze 5 gewährleistet eine gute Verbindung der einzelnen Schichten. Der Kautschuküberzug auf der Trommel 2 wird endlich durch einen Schnitt parallel zur Achse durchschnitten und abgezogen.

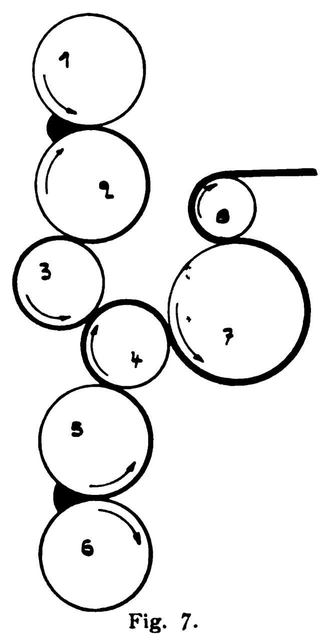


Fig. 7.

Außer den Doublierkalandern ist noch eine große Zahl von Spezialkalandern bekannt, deren besondere Beschreibung hier zu weit führen würde. So werden beispielsweise Sohlen und Absätze für Schuhe mit Kalandern geformt, die eine mit entsprechenden Gravierungen versehene Walze besitzen. Auch die für die Fabrikation von Gummischuhen nötigen Stoffteile werden an den erforder-Stellen mittels eines Kalanders mit Kautschuk überzogen. Ebenso werden Einzelteile für Pneumatiks und Automobilreifen auf Spezialkalandern gezogen, z. B. die mit einer verschieden starken Schicht von Kautschuk überzogenen Stoffstreifen für die Lauffläche von Radreifenmänteln und vieles sonst.

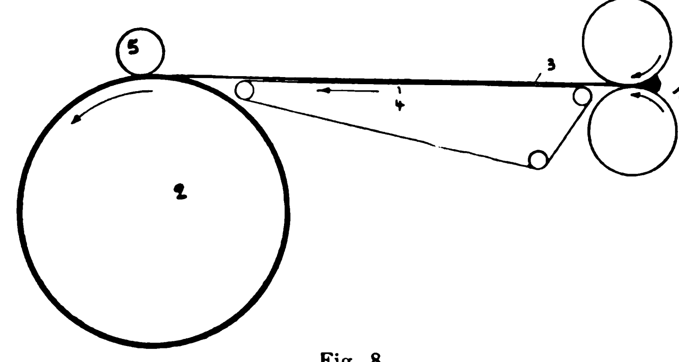


Fig. 8.

Nach allem stellt der Kalander die wichtigste Maschine der Kautschukwarenfabrik dar, von deren richtigem Funktionieren die Brauchbarkeit und auch die Gestehungskosten vieler Kautschukwaren abhängen.

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Francis J. G. Beltzer (Paris),
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie.

(Fortsetzung.)

Das Spinnen.

Die Lösungen der Viskose werden durch kapillare Oeffnungen von etwa $^1/_{10}$ mm gedrückt, die so gebildeten Fäden bringt man bei ihrem Austritt durch ein geeignetes saures Bad zum Koagulieren; gleichzeitig streckt man die Fäden beim Austritt aus den Oeffnungen der Länge nach aus, um solche frei zu halten und eine Ansammlung von Viskose, bezw. ein Verstopfen der Oeffnungen durch koagulierende Viskose hintanzuhalten. Nachstehende Abbildung 8 veranschaulicht das Verspinnen von Viskoselösungen zu gleichlaufenden Fäden.

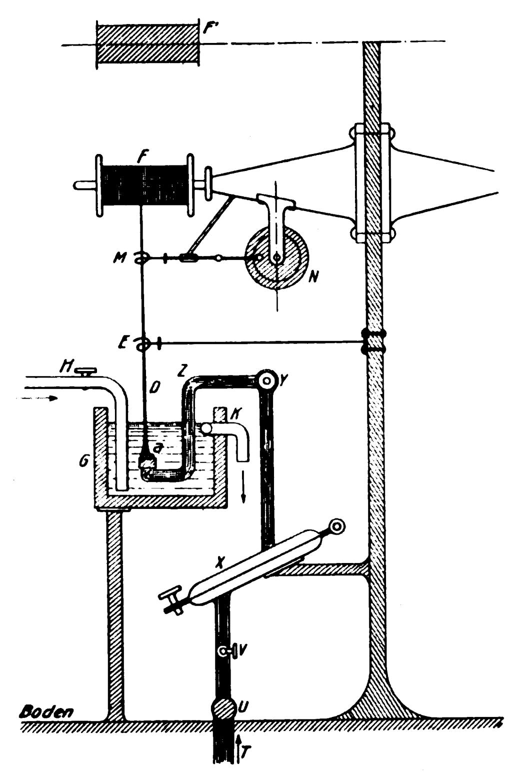


Fig. 8.

Das Rohr *T* führt die filtrierte und vorbehandelte Viskose (unter Druck von drei bis vier Atmosphären) aus dem (früher beschriebenen) Behälter *A* des Reifungs-Raumes zum Spinnraum; das gemeinsame Rohr *U* verteilt die Viskose auf die verschiedenen Spinnapparate des Spinntisches; während das mit Hahn versehene Rohr *V* einen einzelnen Spinnapparat versorgt. Vor dem Verspinnen wird die Viskose noch durch Filtrierplatte *X* filtriert; das Kniegelenk *Y* dient dazu, um die Höhe des Spinnrohres im Koagulationsbad regulieren (höher oder niedriger stellen) zu können; Rohr *Z* ist aus Glas, so daß man den Zulauf der Viskose verfolgen kann; am Ende dieses Rohres *Z* ist mittels einer Ebonitfassung eine Platindüse *a* angebracht, welche 18 kleine Oeffnungen von etwa 1/10 mm Durchmesser enthält. *G* ist ein mit Blei garniertes Holzgefäß mit der Koagulationsflüssigkeit, die nach Müller aus Natriumbisulfat besteht; diese Flüssigkeit ist in allmählichem Umlauf, um gleichmässig zu bleiben. Durch das mit Hahn versehene Rohr *H* fließt die Koagulationsflüssigkeit in das Gefäß und zwar bis zum Boden; der Zutritt der Flüssigkeit wird reguliert. Durch das Ueberlaufrohr *K* fließt die Flüssigkeit ab, gleichzeitig die obenaufschwimmenden Verunreinigungen, (Schaum, Schwefel, Hydrozellulose etc.) *D* ist der Viskose-Faden, aus 18 kapillaren Fädchen gebildet, die gleichlaufend ausgestreckt und durch die Spule *F* kreuzweise aufgespult werden. *E* ist ein feststehender, *M* ein beweglicher Fadenführer; *M* wird durch den Exzenter *N* in eine hin- und hergehende Bewegung versetzt, wodurch ein kreuzweises Aufspulen erzielt wird. An den Spinntischen befindet sich gewöhnlich eine zweite Reihe Spulen F_1, wodurch ein ununterbrochenes Arbeiten ermöglicht wird; wenn 1000 Meter Faden auf der Spule *F* aufgewickelt sind, so ertönt ein Glockenzeichen, der Arbeiter führt den Faden dann auf F_1 und ersetzt die Spule *F* durch eine neue leere Spule.

Neben dem Spulenspinnverfahren ist zu erwähnen der drehbare Spinntopf, System Topham, bei welchem die einzelnen Fädchen eine leichte Drehung erhalten und sich dann in Form von Strähnen anzusammeln. Nachstehende Abbildung 9 zeigt einen Viskose-Spinnapparat mit Filter und Topham-Trommel.

Das Rohr *T* bringt die vorbehandelte Viskose aus dem Behälter *A* des Reifungsraumes, das Sammelrohr *U* versorgt sämtliche Spinnapparate, während das mit Hahn versehene Rohr *V* für einen einzelnen Spinnapparat bestimmt ist. *X* ist das Topham-Filter, bestehend aus einem durchlochten Ebonitrohr, das mit feiner Leinwand umhüllt ist, um die Verunreinigungen der Viskose zurückzuhalten. Die Viskose gelangt von dem Filter in den Behälter *Z*, von da durch das Glasrohr *z* in das Gerinnungsgefäß *G*. Am Ende des Glasrohres ist mittels Kautschukringes die Spinndüse *a* (aus Platin) angebracht, welche gewöhnlich 18 feine Oeffnungen hat. Mittels des Kniegelenkes *Y* kann man Filter und Glasrohr beliebig höher oder tiefer zu dem Gerinnungsbad stellen. Der aus 18 Einzelfädchen gebildete Faden *D* tritt aus und wird durch die Topham-Trommel gestreckt, nachdem derselbe über die Rollen (oder Rundstäbe) *i* und *J* geleitet ist. Der Faden geht dann durch den festen Fadenführer *E* (aus Glas), von welchem an der Faden durch die rotierende Be-

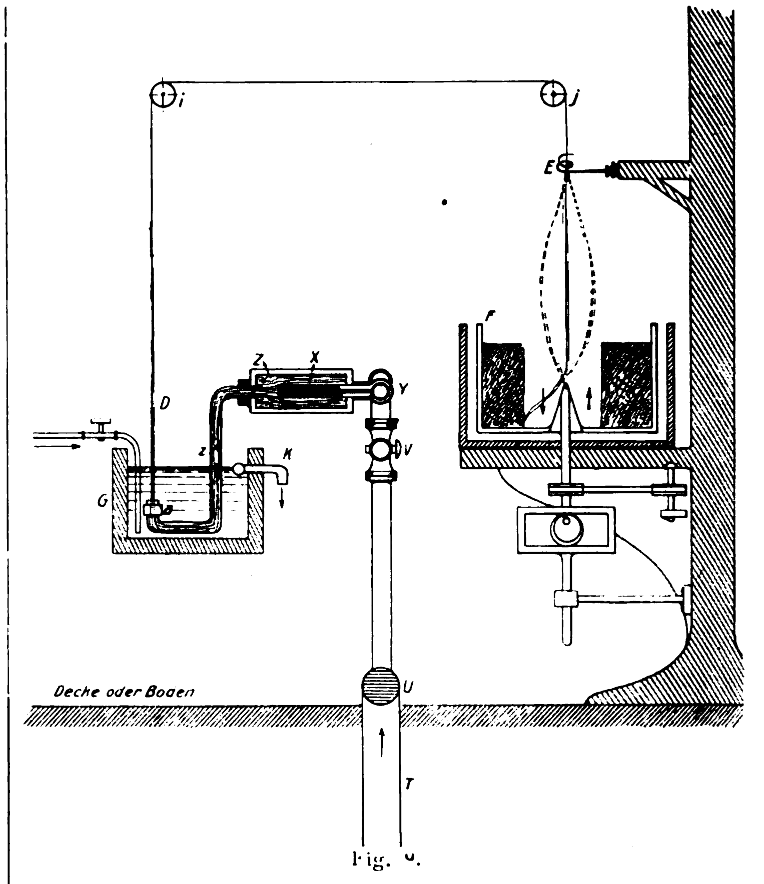


Fig. 9.

wegung der Trommel in Drehung gebracht wird. Die durch eine zentrale Oeffnung in die sich mit großer Geschwindigkeit drehende Trommel eingeführten 18 Einzelfädchen werden dadurch versponnen und infolge der Zentrifugalkraft gezwungen, sich in Form von Strähnen an der Innenseite der Trommel anzulegen. Die Trommel hat neben der rasch rotierenden noch eine auf- und abgehende Bewegung, so daß die Fäden in gleichmäßig steigenden und fallenden Schichten gelegt werden. Die Trommel kann leicht entfernt und durch eine andere ersetzt werden; im Betrieb führt man, sobald eine Trommel voll ist, den Faden direkt in eine daneben stehende leere Trommel, während man den Strahn aus der vollen Trommel herausnimmt und aufspult.

Wenn man davon absieht, fortlaufende Fäden herzustellen, so arbeitet man auf ein Vorgespinst und erzeugt kürzere und längere Fäden durcheinander, die dann kardiert und feingesponnen werden. Ein derartiger Spinn-Apparat wird durch Fig. 10 veranschaulicht.

Die Röhren *T*, *U* und *V* entsprechen den analogen in Fig. 8 und 9. *X* ist ein Filtrierapparat, *Y* ein Kniegelenk, mit dem man das Glasrohr *Z* nach Belieben höher oder niedriger stellen kann; an *Z* befindet sich eine Spinndüse *a* (aus Platin), *G* ist ein trichterförmiges Gefäß, in welchem die Gerinnungsflüssigkeit in reichlicher Menge zufließt und einen Flüssigkeitswirbel bildet, der den Faden mitreißt und zur Gerinnung bringt. Der Spinnapparat ist hier nicht von unten nach oben angeordnet (wie bei den vorigen Systemen), sondern von oben nach unten, der Faden fällt daher durch seine natürliche Schwere und wird außerdem noch durch die Flüssigkeit mitgerissen; infolge der Anordnung von oben nach unten findet auch weniger leicht ein Verstopfen der Spinndüse und eine Schwammbildung statt. Die Ueberwachung des Apparates ist im allgemeinen billiger. Die Fäden fallen aus dem Gerinnungsbad auf die sich drehende Winde (Weberbaum) *H* und werden da aufgerollt; gleichzeitig erfolgt eine mechanische Streckung, welche ständig die Spinndüse frei hält, wodurch sich Ausgaben für Handarbeit erübrigen; das Verfahren stellt sich also an sich billiger, doch erhält man — infolge von Fadenbrüchen — keine fortlaufenden Fäden, sondern nur ein Vorgespinst, das weiterer Verarbeitung bedarf. — *H* ist ein sich drehender Weberbaum, der außer der rotierenden auch noch eine hin- und hergehende Bewegung hat, um ein kreuzweises Aufwickeln zu ermöglichen. — *K* ist eine Holzbütte, in welche sich die Gerinnungsflüssigkeit (mit etwaigen abfallenden Fäden) ergießt; aus diesem Gefäß fließt durch Ueberlaufrohr *L* die Flüssigkeit in den Behälter *M* ab, doch werden die Fäden durch ein Netz zurückgehalten. Mittels der Zentrifugalpumpe *N* wird die Gerinnungsflüssigkeit aus dem Behälter *M* in das Holzkohlenfilter *O* gepumpt und gelangt in das Vorratsgefäß *P*, wo man die Zusammensetzung reguliert, um dann durch Hahn *R* die Flüssigkeit wieder in das Trichtergefäß *G* laufen zu lassen. Die Flüssigkeit zirkuliert also beständig, wird stets auf den gleichen Säuregrad, bezw. Grad Beaumé gebracht und andrerseits immer mechanisch von den mitgerissenen Fädchen gereinigt.

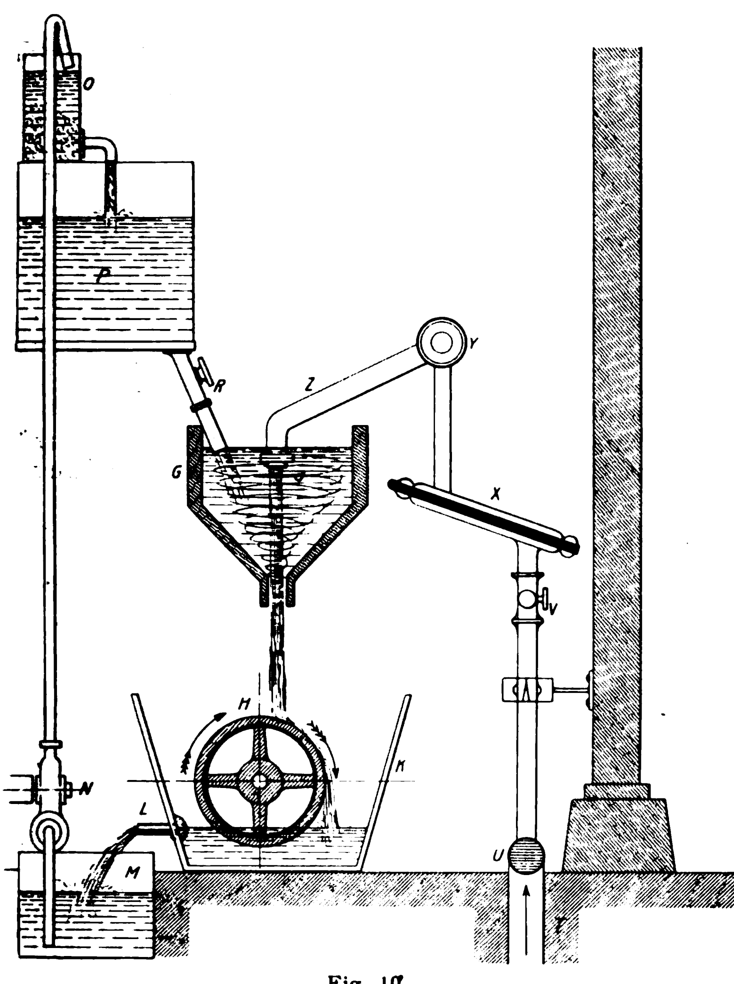


Fig. 10.

Die Gerinnungsbäder.

Anfangs verwandte man (nach Stearn, D. R.-P. 108511) Lösungen von Chlorammonium, um die Viskosefäden zum Erstarren zu bringen; dabei bildet sich zunächst ein Produkt, das Stearn als Zellulose-Ester der Zellulosexanthogensäure anspricht; durch wiederholte Behandlung in einem heißen Bade oder in einer Lösung von Schwefelsäure entsteht dann ein fester Faden von Zellulosehydrat. Jetzt verspinnt man die Viskose direkt in saure Bäder; nach Patent Müller (D. R.-P. 187947) wendet man vorzugsweise das billige Natriumbisulfat an. Zur Herstellung löst man 40 kg Natriumbisulfat des Handels in 40%iger freier Schwefelsäure auf, die entstehende Lösung enthält dann 15 bis 16% Schwefelsäure; zur Verwendung erhitzt man diese Lösung auf 40° C. — Die Gerinnungsflüssigkeit muß durch beständige Zirkulation in gleichmäßiger Zusammensetzung gehalten werden; sinkt der Gehalt an freier Schwefelsäure auf weniger als 11—12%, so verwendet man neue Lösung und regeneriert die alte.

Natriumbisulfat enthält etwa 40% Schwefelsäure; wenn eine gewisse Menge Viskose das Gerinnungsbad passiert hat, so wird durch den Natrongehalt der Viskose eine gewisse Menge freier Schwefelsäure neutralisiert; der Gesamtgehalt der Koagulationsflüssigkeit sinkt dann von 16% auf 11% Schwefelsäure; das zur Regenerierung gelangende Bad enthält teils Natriumbisulfat, teils neutrales Natriumsulfat. Man verdunstet diese Lösung, bis Kristallisation eintritt und erhält beim Abkühlen Kristallnadeln von $Na_2SO_4 + 10\ H_2O$, während regeneriertes Bisulfat in der Mutterlauge bleibt; letztere wird durch Zusatz von freier Schwefelsäure, evt. auch von Wasser auf den gewünschten Gehalt gebracht (spez. Gew. 1,5 = 40—45° Bé). Die Reinigung der Gerinnungsflüssigkeit von abgeschiedenem Schwefel und Unreinlichkeiten der Viskose erfolgt in dem Filter *O*, das mit grob zerkleinerter Holzkohle beschickt ist.

Die aus den Spinndüsen unter 4—5 Atmosphären Druck austretende Viskose, welche durch die Spulen bezw. die Tophamschen Spinntöpfe ausgestreckt wird, erstarrt in dem Gerinnungsbade, das auf 40° C. gehalten wird. Das Ausstrecken erfolgt mit einer mittleren Geschwindigkeit von 45 Meter in der Minute; die Spulen drehen sich in einem mit 5%iger Schwefelsäure (10° Bé) gefüllten Behälter; dadurch wird die Bildung des Zellulosehydrat-Fadens zu Ende geführt. Wenn man die Fäden gleichlaufend verspinnt, also einfache Spulen verwendet, so wickelt man auf einer Spule etwa 1000 Meter Faden (kreuzweise) auf; alle 20 oder 25 Minuten muß die Spule gewechselt werden.

Um zu verhüten, daß die Fäden untereinander zusammenkleben, fügt man dem Gerinnungsbad ein Metallsalz hinzu, wodurch in dem Säurebad ein unlösliches Metallsulfid auf den Fäden erzeugt wird; man verwendet z. B. Kupfersulfat, es schlägt sich dann etwas Schwefelkupfer nieder und verhindert ein Zusammenkleben der versponnenen Fäden. Auch gelbes Schwefelarsen ist dazu geeignet; da die Bisulfatlösungen als Verunreinigung oft Arsen enthalten, so genügt dies zur Bildung von Schwefelarsen; oder aber man fügt bei Herstellung des Zellulosexanthogenats etwas arsenigsaures Natron hinzu gleichzeitig mit dem zur Verdünnung der Lösung bestimmten Natron.

Man kann auf diese Weise wohl das Zusammenkleben der Fäden verhindern, nicht aber die Entwicklung des schädlichen Schwefelwasserstoffes, der mehr oder weniger vollständig durch Absaugen entfernt werden muß. Autor ist der Meinung, daß man beide Mißstände (Zusammenkleben und H_2S-Entwicklung) gleichzeitig ausschalten könne durch Anwendung eines Bades mit Schwefelsäure und Natriumbichromat; die Chromsäure würde durch die Schwefelverbindungen der Viskose zu Chromsesquioxyd reduzirt, das sich teilweise in dem Säurebad zu Chromsulfat löst und teils in kolloidalem Zustand auf der Faser niederschlägt, so ein Zusammenkleben vermeidend. Durch die Chromsäure wird andrerseits Schwefelwasserstoff oxydiert und Schwefel fällt aus. Auch ein dritter Uebelstand würde durch das Oxydationsmittel vermieden, nämlich die Bildung von Gasblasen im Innern der Fäden, wodurch das fortlaufende regelmäßige Verspinnen erschwert wird. Endlich käme in Betracht, daß für das spätere Färben der Viskoseseide eine Beize von Chromoxyd vorteilhaft wäre; über Regeneration des Natriumbichromats in den Bädern verweise ich auf mein Buch: La grande Industrie tinctoriale, S. 455.

(Fortsetzung folgt.)

Die Herstellung wasserdichter und feuersicherer Stoffe durch Imprägnieren von Geweben.

I. Teil: Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch. (Schluß.)

6. Das Imprägnieren der Gewebe mit Asphalt, Bitumen, Petroleumdestillaten bezw. -rückständen.

Mit Vaseline versetzte Asphaltlösungen, denen event. fettlösliche Anilinfarben zugesetzt werden können, dienen Carl Baswitz in Berlin zum Wasserdichtmachen von Geweben (D. R.-Patent Nr. 94172). Um eine größere Wasserdichtheit, sowie Geschmeidigkeit der Gewebe zu erzielen, setzte Baswitz später zu dem Asphalt noch Paraffin, Stearin oder Wachs hinzu (D. R.-Patent Nr. 100700, britisches Patent Nr. 14469/1897).

Ein anderes Verfahren Baswitz' besteht darin, ein Gemisch von Asphalt, Papiermaché (Zellulose), Leim, Chromalaun, Birken- oder Teeröl, Benzin und Wasser anzuwenden (britisches Patent Nr. 20564/1900).

Aus Asphalt, Leim, Baumwollsamenöl, Mangandioxyd, Talk, Ton, Ammoniak, Leinöl, Kopalgummi, Pyrit und Farbstoff besteht die Imprägniermischung für Gewebe nach Charles T. Snedekor in New-York (amerikanisches Patent Nr. 396622).

Persennings, Plane, Segel, Zelte u. dgl. kann man nach Vorschlag von Alfons Homeyer in Woldegk i. Meckl. mit folgender Masse wasserdicht machen. Man bringt Klebmasse (Asphaltlösung in Steinkohlenteeröl), Black Varnish (rußhaltigen Weingeistfirnis), Holzteer und Steinkohlenteer zum Kochen, läßt kurze Zeit kochen und verrührt die Masse nach dem Erkalten mit kaltem, aus Spiritus, Sandarak, weißem Schellack und venetianischem Terpentin hergestelltem Luftlack sowie Firnis innig (D. R.-Patent Nr. 187027).

Ton, Wasserglas, Vaseline und heißes Wasser sind die Bestandteile eines Gemisches, mit dem Hermann Cohrs in Berlin die Gewebe imprägniert, worauf er sie einer trockenen Hitze von 70° C 15 Minuten lang aussetzt (amerikan. Patent Nr. 540636).

Schleimige Emulsionen von Asphaltlösungsmitteln, z. B. Naphtha, Terpentinöl oder Benzol und Zellulose, hat ferner Carl Baswitz in Berlin zum Dichtmachen von Geweben vorgeschlagen (D. R.-Patent Nr. 127582).

Truman J. Pearce und Melvin W. Beardsley in Oakland verwenden den Maltha benannten Petroleumdestillationsrückstand zur Imprägnierung animalischer und vegetabilischer Fasern (amerikanisches Patent Nr. 348993).

Petroleumrückstände, Pech oder Bitumen und Viskose sollen nach James Robertson Morison in London geeignet sein zum Wasserdichtmachen von Stoffen aller Art (britisches Patent Nr. 22371/1907).

Nicht klebend sollen die wasserdichten Verpakkungsstoffe sein, die man nach dem Vorschlage von Emile Pierret in Vilvorde (Belg.) mit einer Mischung künstlichen Bitumens (Petroleumdestillationsrückstände), harten Pitsches (Palmölverseifungsrückstände) und Kreide überzogen hat, worauf man die Schutzschicht mit einer Lage feinen Papieres überdeckt (D. R.-Patent Nr. 78079).

Unter dem Namen B.S. in Amerika bekannte Petroleumrückstände haben sich nach Angabe der amerikan. Patentschrift Nr. 909168 (Thomas Alva Edison in Orange [New-Yersey]) als Imprägniermittel für Gewebe erwiesen.

Lou A. Bou'd imprägniert die Gewebe mit dünnflüssigem (geschmolzenem) Bitumen, preßt den Überschuß des letzteren aus und behandelt das Gut mit pulverisierten Trockenmitteln (z. B. Steatit) (französisches Patent Nr. 358619). Später verwendete er den Asphaltrückstand vom Rohpetroleum (amerikan. Patent Nr. 820694, britisches Patent Nr. 21125/1905, schweizerisches Patent Nr. 35439).

7. Das Imprägnieren mit viskosen Stoffen noch nicht genannter Art.

Luftdicht und wasserfest werden Stoffe nach dem Verfahren von Dr. Eduard Mertens in Charlottenburg und Fritz Dannert in Berlin dadurch, daß man sie gleichzeitig oder nacheinander mit Verdickungsmassen aus Wurzeln der Pflanzenfamilie der Amorphophalleen (Conophallus) und mit Kautschuk- oder Kautschuklacklösungen behandelt (D. R.-Patent Nr. 147029).

Um die Wurzelsubstanz der Amorphophallusarten wasserunlöslich zu machen, behandelt sie die genannte Firma mit Ätzalkalien, oder Salzen der Alkalien mit organischen oder anorganischen Säuren oder Metalloxydlösungen, wie Kupferoxydammoniak (österreich. Patent Nr. 42402).

Mit einer Viskoselösung (Sulfokarbonat der Zellulose) behandelt ferner Fielding die Gewebe (französ. Patent Nr. 320478) und trocknet sie.

8. Das Imprägnieren der Gewebe mit Hilfe von Metallsalzen.

Etienne Chevallot in Bordeaux imprägniert die Gewebe mit einer Mischung von aufgelöstem Käsekalk (Kaseinkalk) und neutraler Seife, weicht sie dann in einer Lösung von essigsaurer Tonerde ein und taucht sie endlich in fast kochendes Wasser ein (D. R.-Patent Nr. 37065).

Aus heißem Wasser, Alaun, Alkalisilikat und Vaselin bereiteten Hermann Cohrs und Johannes Oesterreich in Berlin eine geeignete Imprägnierflüssigkeit (britisches Patent Nr. 10337/1894).

Amos & Co. in Frankfurt a. M. behandeln die Fasern mit einer Lösung von öl- oder fettsaurer Tonerde in Benzol, welcher gegebenenfalls Fette, Öle, Harze und Wachs zugesetzt werden können, und lassen alsdann das Benzol verdunsten (D. R.-Patent Nr. 88012, britisches Patent Nr. 15893/1896).

Aluminiumazetat, Gerbsäure und Essigsäure sind die Bestandteile der Lösung, mit welcher W. Ch. Kipling und Edward Arnold in Sudbury (Engl.) die Textilstoffe (besonders Seide) behandeln (D. R.-Patent Nr. 101709, amerikan. Patent Nr. 644250). Die genannten Erfinder wendeten auch ein Gemisch von Aluminiumsulfat, Bleiazetat und Tannin an (britisches Patent Nr. 22197/1896).

Aluminiumtannat ist ferner das die Gewebe wasserdicht machende Agens der Imprägnierflüssigkeit von Carl Otto Weber und Tom Taylor in Manchester (britisches Patent Nr. 21020/1898).



Analog gehen E. Meulders und C. Bourlet (französisches Patent Nr. 366951) vor.

Zunächst werden nach dem Verfahren der britischen Patentschrift Nr. 14106/1901 die Stoffe in eine Lösung von Aluminiumsulfat, Tannin und Wasser eingebracht, dann getrocknet und mit einer alkalischen Lösung gewaschen, worauf sie nunmehr frei von Fett u. dgl. getrocknet werden. Weiterhin taucht man die Stoffe in ein Bad von Paraffin (Stearin), Vaselin und einem Öl, gelöst in rektifiziertem Petroleum. Schließlich behandelt man das zentrifugierte Gut mit gelinder Wärme nach dem Trocknen an der Luft (Herbert John Haddan in London).

Stoffe werden nach Alois Bolom in Prag unter Erhaltung ihrer Luft- und Schweißdurchlässigkeit dadurch wasserdicht gemacht, daß man sie in eine Lösung von essigsaurer Tonerde eintaucht, trocknet und dann mit einer Lösung von Wollfett bezw. Wollschweiß oder Lanolin tränkt (D. R.-Patent Nr. 141411, österr. Patent Nr. 7945).

Originell ist zweifellos das Verfahren von Alfred O. Tate in Toronto (Ontario). Dieser imprägniert die Fasern zunächst mit einer Substanz, die die ersteren ihrer Kapillarkraft beraubt, z. B. in einer Seifenlösung, worauf man auf beiden Seiten des Gewebes eine wasserdichte Substanz elektrolytisch niederschlägt. Zu letzterem Zwecke elektrolysiert man z. B. eine Alaunlösung in Gegenwart des imprägnierten Gewebes, wodurch fettsaures Aluminium auf dem Gewebe sich abscheidet (amerikan. Patent Nr. 933861, französisch. Patent Nr. 406782).

Bäder aus Tragasolgummi, Kasein, Öl, Farbstoff, Alkali und Wasser und solche aus Alaunlösungen empfiehlt v. Hart nacheinander anzuwenden (französisches Patent Nr. 402415, britisches Patent Nr. 13020/1908).

Kupferoxydammoniaklösungen zum Imprägnieren von Geweben stellt Carl Baswitz in Berlin in der Weise her, daß er Kupfervitriol mit Sodalauge fällt und den Niederschlag in Ammoniak löst (britisch. Patent Nr. 16708/1889). Ferner verwendet er Kupferoxydammoniaklösungen vegetabilischen Pergaments (Abfälle aus Pergamentfabriken) zum Wasserdicht- und Feuersichermachen von Geweben. Er setzt dabei mit dem Imprägnierkasten und der Trockenkammer einen Exhaustor und einen Absorptionsapparat in Verbindung, um die sich bei Ausübung des Verfahrens entwikkelnden Ammoniakdämpfe abzusaugen und von Schwefelsäure absorbieren zu lassen. Um aus der imprägnierten Faser das Kupferoxydhydrat zu entfernen und andererseits einen Niederschlag von basisch- schwefelsaurer Tonerde in den Geweben zu erzeugen, behandelt er die letzteren nach der Imprägnierung mit einer Mischung von schwefelsaurem Ammoniak und essigsaurer Tonerde (D. R.-Patent Nr. 52193, amerikan. Patent Nr. 506966, brit. Patent Nr. 20665/1889).

Um halbseidene bzw. halbwollene Gewebe mit dem angestrebten Erfolge mit Cuprammon und Zinkazetat zu behandeln, geht die Firma Wilh. Boeddinghaus & Co. in Elberfeld so vor, daß sie das betreffende Gewebe auf der linken Seite, auf der die vegetabilische, mit Mineral- oder Teerfarbstoffen vorgefärbte oder ungefärbte Faser sich befindet, mit Lösungen von Cuprammon und auf der rechten Seite, also die animalische, event. vorgefärbte Faser mit essigsaurem Zink imprägniert (D. R.-Patent Nr. 83904).

Wasserdichte, elastische und dabei gefärbte Gewebe aus vegetabilischen Fasern will die bereits oben genannte Firma Wilh. Boeddinghaus & Co. dadurch erzielen, daß man die unversponnenen Fasern oder Garne (oder Gewebe) mit solchen Farbstoffen (z. B. Diphenylamin-Orange, Benzoazurin, Chloramingelb, Diaminschwarz) färbt, die von Cuprammon nicht zerstört werden, worauf man die vorgefärbten, getrockneten Fasern usw. mit dem Salz imprägniert (D. R.-Patente Nr. 87998 und 90156).

Behufs Erzielung hellerer Töne und größerer Dauerhaftigkeit beim Wasserdichtmachen von Geweben mit Kupferoxydammoniak soll nach dem Vorschlage von Alfred E. Healey in Willesden (Engl.) der Kupferlösung eine Chromatlösung zugesetzt oder das Gewebe nacheinander mit beiden Lösungen imprägniert werden (D. R.-Pat. Nr. 84569).

Um die grüne Farbe der mit Kupferoxydammoniak imprägnierten Gewebe zu beseitigen, behandelt man letztere nach dem Vorschlage der Chemischen Fabrik Bettenhausen Marquart & Schulz in Bettenhausen je nach den gewünschten Farbtönen mit Schwefelwasserstoff oder Sulfiden, oder Chromaten oder schwefliger Säure bzw. deren Salzen (D. R.-Patent Nr. 83902).

An Stelle der Anilinfarben verwendet Dr. Johann Zuurdeeg in Freiburg i. B. Abkochungen von Farbhölzern oder derer Extrakte zum Färben der mittels Kupferoxydammoniak oder Zinkkupferoxydammoniak zu imprägnierenden Gewebe (D. R.-Patent Nr. 82623).

Einer Kupferammonkarbonatlösung bedient sich James Williams in Hackney Wick (amerikan. Patent Nr. 731002, brit. Patent Nr. 19013/1901). Diese Lösung erhält er durch Einwirkenlassen von Ammonkarbonat in Gegenwart von Luft auf Kupferspäne.

Sub-sulfokupferzyanid dient James Williams in London zum Behandeln der Stoffe (britisches Patent Nr. 12513/1890).

Mit sauren Wismutnitratlösungen imprägniert Hélène Rachel Hirschler in Paris die Gewebe (britisch. Patent Nr. 6747/1894).

Die aus den in Wasser unlöslichen Wolframaten des Kupfers, Bleis, Eisens, Zinks, Nikkels, Zinns, Kobalts, Mangans, Kadmiums, Quecksilbers und den aus Fetten oder Ölen oder Wachsarten gewinnbaren Öl- oder Fettsäuren oder deren löslichen Salzen, Sulfoderivaten und den löslichen Salzen dieser letzteren auf der Faser erhaltenen Verbindungen machen nach Untersuchungen von Dr. George Grant Hepburn in Schlüsselburg bei St. Petersburg die Faserstoffe wasserdicht. Man kann auch Kupfer- oder Zinkwolframatammoniak zur Herstellung obiger Verbindungen anwenden (D. R.-Patent Nr. 119101, österreich. Patent Nr. 5244).

Wolfram- oder molybdänsaure Salze hat ferner Frederick William Golby in Chancery Lane zum Imprägnieren benutzt und die imprägnierten Gewebe alsdann durch ein Metallsalzbad gezogen, das geeignet ist, unlösliche Verbindungen oben genannter Art zu erzeugen. Hierauf setzt man die so behandelten Stoffe der Einwirkung von Fettsäurelösungen aus (britisches Patent Nr. 5994/1900).

Natriumwolframat in geschmolzenem Zustande im Gemisch mit Glyzerin verwenden Eugen Hornung und Rudolf Liebl in Wien (amerikan. Patent Nr. 540164).

Der abwechselnden Einwirkung von Eisen-, Kupfer- oder Chromsalzlösungen und derjenigen eines Gemisches von Seife, Soda und ve-

getabilischem Wachs unterwirft Leclercq (französ. Patent Nr. 317 679) die Stoffe.

Durch Zusatz von Zink zu einer Lösung von vegetabilischen Fasern (Baumwolle) in einer starken Cuprammonlösung (Kupferoxydammoniak) gewinnen Charles Frederic Hime in Camden Town (London) und John Henry Noad in East Ham (Essex) ein Produkt, das sich zum Wasserdichtmachen von Geweben und anderen Stoffen eignen soll (D. R.-Patent Nr. 50936).

Ein- oder beiderseitig werden ferner die Gewebe nach der schweizer. Patentschrift Nr. 10797 (Dr. Johann Zuurdeeg in Freiburg i. Br.) mit Zinkkupferammoniumhydrat überzogen und darauf rasch getrocknet.

Fett- und harzsaure Zinksalze und Benzol, entweder in Pastenform oder in einer Lösung in Benzol dienen J. E. Thornson in Altringham und Ch. F. S. Rothwell in Manchester zum Wasserdichtmachen von Geweben, Papier u. dgl. (D. R.-Patent Nr. 124973).

Armand Müller-Jacobs in Richmond Hill imprägniert die Gewebe mit einer Seifenlösung und Alkalibikarbonat und läßt hierauf das Imprägniergut durch eine saure Metallsalzlösung (Aluminiumsalz, Magnesiumsalz, Kalziumsalz, Bariumsalz oder Strontiumsalz) (amerikan. Patent Nr. 742212).

Mit Schwermetallsalzlösungen (Zinksalzen) und Eiweißlösungen behandelt Adolf Emmerling die zu imprägnierenden Stoffe (französ. Patent Nr. 391932).

Durch Verreibung einer wasserunlöslichen Metallseife (Kupferseife, Aluminiumseife) mit einer Ammoniak- oder Ammonkarbonatlösung erhält Johann Floth in Wien ein Gewebe-Imprägnierungsmittel (österr. Patent Nr. 1952).

F. Sauerland in Görlitz behandelt die mit Lösungen von Schwermetallsalzen gebeizten und mit gegen Wasser undurchlässigen Stoffen überzogenen Gewebe kurze Zeit mit einer schwachen kochenden Harzseifenlösung nach (D. R.-Patent Nr. 165 201, österr. Patent Nr. 29803).

Otto Sander in Beuel b. Bonn benutzt aus Harzseife und Chlorkalzium hergestellte Kalkseife, die er mit Harz, Terpentin- und Leinöl zu einer teigartigen Masse anrührt, mit Bleiweiß und beliebiger Farbe versetzt und alsdann auf die betreffenden Gewebe aufbürstet (D. R.-Pat. Nr. 22).

9. Verschiedenes.

Die elektrokapillare Durchdringung von Geweben durch Flüssigkeiten, die den ersteren verschiedene Eigenschaften verleihen, haben Albert Louis Camille Nodon und Louis Albert Bretonneau in Paris durch die Konstruktion eines hierzu geeigneten Apparates gefördert (schweizerisches Patent Nr. 14726). Es besteht in einem innen zementierten Behälter, in den die Imprägnierflüssigkeit eingegeben wird, ebenso die zu imprägnierenden Stoffe. Geeignet gestaltete Elektroden führen den elektrischen Strom dem Bade zu.

Auch auf galvanischem Wege hat man das beregte Ziel zu erreichen gesucht. Zu diesem Zwecke tränkt man die Gewebe mit löslichen Metallsalzen und setzt sie dann der Einwirkung eines elektrischen Stromes aus. Hierdurch wird in den Lufträumen der Stoffe ein Metalloxyd niedergeschlagen. Zur Ausführung derartiger Verfahren hat Jean Theodore van Gestel in New York einen Apparat konstruiert, bei dem der Stoff zwischen zwei endlosen, über Rollen gleitenden Riemen oder Bändern aus gut laufendem Metall hindurchgeführt wird, die als Elektroden dienen. Zu diesem Zweck ist der eine Riemen ständig mit einer Reihe auf einer Platte befindlichen, metallischen Streifen in Berührung, die mit einem Konduktor in Verbindung sind, an den ein Pol des elektrischen Stromes angeschlossen ist, während der andere Riemen über eine mit dem anderen Pol in Verbindung stehende Rolle führt (D. R.-Patent Nr. 126594, britisches Patent Nr. 13433 [1899], amerikan. Patent Nr. 653716).

Den elektrischen Strom benutzt Henry L. Brevoort in Brooklyn und läßt diesen von dem einen Pol durch die feucht gemachten Stoffe nach dem zweiten Metall- oder Kohlepol hindurchströmen (amerikan. Patent Nr. 558717).

Die Firma Hülsberg & Co. in Charlottenburg behandelt das zu imprägnierende Gewebe zunächst in einem geschlossenen Behälter (etwa 30 Min. lang) bei einem Luftdruck von 5 Atm. oder dem Druck eines anderen Gases, so daß sich alle Zellen mit Druckgas füllen; hierauf läßt man unter höherem Druck die Imprägnierflüssigkeit eintreten, worauf man den Druck z. B. auf 15 Atm. erhöht und nach mehreren Stunden aufhebt (österreich. Patent Nr. 13031).

B. Die Verfahren zum Unentzündbarmachen der Fasern, Gewebe und Gespinste.

Den sämtlichen der hier in Betracht kommenden Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, die an sich leicht zur Entflammung kommenden Textilfasern und -gewebe durch Ein- bezw. Auflagerung unverbrennbarer Substanzen vor Entzündung zu schützen, so daß lediglich eine Verkohlung der betreffenden Stoffe bei Berührung mit Flammen möglich ist. Wie aus folgendem ersichtlich, hat man eine ganze Reihe von löslichen bezw. an sich flüssigen Substanzen zumeist anorganischer Herkunft zum Imprägnieren der Textilstoffe in Vorschlag gebracht.

So benutzte Harry Grimshaw in Manchester Salze des Ammoniaks mit anorganischen Säuren (Ammonsulfat, -chlorid, -phosphat) zum Imprägnieren der Gewebe (britisches Patent Nr. 16372/1902).

In analoger Weise geht George Wade Wilkins in Manchester vor, der zu dem gleichen Zwecke die Textilstoffe mit einem Gemisch gesättigter Ammonsulfat- und -phosphatlösungen imprägniert (britisches Patent Nr. 9300/1907, französisches Patent Nr. 377223).

Ein Gemisch von Ammonchlorid und -sulfat, dem unter Umständen noch Talk, Alaun und Borax zugesetzt wird, verwenden endlich Samuel Levene in Kent und Salomon Myer Harris in Southport (britisches Patent Nr. 27225/1908).

Lösungen, die neben Salpeter und Borax Salmiak enthalten, schlägt Margaret Lindsay in Dalton in-Furness (Engl.) vor zur Imprägnation von Textilgeweben (Wolle, Flanelette usw.) zu verwenden (britisches Patent Nr. 6568/1904). Ferner sollen dem gleichen Zwecke Lösungen dienen, die man aus mit Soda oder Pottasche geschmolzener Kieselsäure, Wasser, Ammonsulfat und Schwefelsäure erhält (Arthur William Baxter in Parsons Green, brit. Patent Nr. 20592/1902). Hugo Rose empfiehlt die Verwendung von Zink-Ammondoppelsalzen der Borsäure oder Phosphorsäure oder der Mischungen beider (französ. Patent Nr. 350378). Eine 10- bis 20prozent. Ammonphosphatlösung wendet



José Bonausea (französ. Patent Nr. 384027) an, um mit ihrer Hilfe unentzündbare Stoffe zu erhalten.

Alaun und Ammonphosphat sind die Bestandteile der Lösung, mit der Guido Blenio in New-York (amerikan. Patent Nr. 724788) die Gewebe tränkt, worauf er sie nach dem Trocknen mit Wasserglas überzieht.

Eine für das beregte Ziel mit Erfolg anzuwendende Flüssigkeit erhält man nach Henry Wigley in London (brit. Patent Nr. 3081/1899) dadurch, daß man Ammonsulfat in kochendem Wasser löst, stehen läßt, durch ein feines Sieb gießt und wenig Kreosot zugibt. Mit dieser Flüssigkeit kann man feine Stoffe wie Musselingaze u. dgl. imprägnieren.

Zum Überziehen von Geweben zwecks Überführung der letzteren in feuersichere Stoffe schlägt William Morton Walker in London (brit. Patent Nr. 4971/1905) eine Stärke oder einen Kleister vor, der Ammonsulfat und eventuell Borax oder Alaun enthält. Ähnlich ist das gleichem Zwecke dienende Pulver zusammengesetzt, das den Gegenstand des britischen Patentes Nr. 20460/1906 bildet und aus einem Gemisch von gepulverter Stärke (2 Teile), Aluminiumsulfat (1 Teil), Ammonphosphat (2—3 Teile), Ammonsulfat (1 Teil) und Ammonchlorid (ein Teil) besteht (Hugo Becker in London). In den durch heißes Wasser daraus entstehenden Kleister bringt man die entsprechenden Stoffe ein, läßt sie 10 Minuten darin liegen und wringt sie aus.

Mit mehreren Metallsalzen imprägnieren Dr. William Henry Perkin jr. und Whipp Brothers and Tod Ltd. in Manchester die Rohbaumwolle oder baumwollenen Gespinste oder Gewebe. Zu diesem Zwecke behandeln sie die Stoffe zunächst mit Natriumstannat (zinnsaurem Natron) und dann mit einer Lösung eines löslichen Zink-, Aluminium-, Kupfer- oder Nickelsalzes, z. B. mit essigsaurem Zink, essigsaurem Aluminium, schwefelsaurem Kupfer oder schwefelsaurem Nickel (D. R.-Patent Nr. 150465, amerikan. Patent Nr. 844042, österreich. Patent Nr. 18437). Die genannten Erfinder fanden ferner, daß man den gleichen Effekt auch durch Behandlung der Stoffe mit einer Lösung eines Zinksalzes, Aluminiumsalzes, Kupfer- oder Nickelsalzes und sodann einer Lösung eines wolframsauren Salzes oder eines oder mehrerer Metallsalze, die ein Metalloxyd oder -hydroxyd als Säure enthalten (wie Aluminate, arsensaures oder doppeltarsensaures Natron, antimonsaure Salze oder Brechweinsteinsäure), erzielen kann (schweizerisches Patent Nr. 24517, brit. Patente Nr. 9695/1901, 23557/1901 und 8509/1902, französisches Patent Nr. 316300). Endlich stellten die oben Genannten fest, daß auch schon eine Imprägnierung der Stoffe mit Natriumstannat allein genügt, die letzteren unentzündbar zu machen (brit. Patent Nr. 24222/1903). Man hat nur nötig, die Stoffe mit einer derartigen Lösung zu imprägnieren, sie zu trocknen und dann einige Tage sich selbst zu überlassen.

Wright Howarth, James Edward Howarth und Thomas Wilson Grant in Manchester wollen die Feuersicherheit von Geweben mit Hilfe eines Gemisches von Salmiak und Borax oder Natriumstannat herbeiführen, ein Verfahren, das sie besonders für den häuslichen Gebrauch empfehlen (britisches Patent Nr. 26957/1898).

Ebenfalls Natriumstannat und ein Ammonsalz (Ammonsulfat, -chlorid, -azetat oder -nitrat) verwenden Dr. William Henry Perkin jr. und Whipp Brothers & Tod Ltd. in Manchester zu dem Zwecke, Rohbaumwolle, baumwollene Gespinste oder Gewebe unentzündbar zu machen und ein Abnehmen der Feuerbeständigkeit auch nach mehrmaligem Waschen zu verhüten. Sie gehen dabei in der Weise vor, daß sie den Stoff mit der Lösung des Stannats (von 24° Bé) gründlich imprägnieren, dann ausquetschen, trocknen und hierauf durch eine Lösung des Ammonsalzes (10° Bé) hindurchziehen. Endlich wird der so behandelte Stoff über heiße Bleche gezogen, wobei die Zinnsäure in der Faser völlig ausgefällt wird (D. R.-Patent Nr. 152471, schweiz. Patent Nr. 32031, österr. Patent Nr. 18971, amerikan. Patent Nr. 856906, brit. Patent Nr. 9620/1902).

William Warr in Staleybridge (Engld.) hat festgestellt, daß Lösungen von Titansalzen (Chlorid, Sulfat oder Oxalat), unter event. Zusatz von Ammonsulfat oder nach vorheriger Behandlung der Stoffe mit Natriumstannatlösung, geeignet sind, durch Abscheidung von Titansäure in unlöslicher Form auf oder in den damit behandelten Textilstoffen diese schwerer entzündlich zu machen (D. R.-Patent Nr. 151641, britisches Patent Nr. 9658/1902, amerikan. Patent Nr. 723088).

Gleichfalls der Titanverbindungen bedient sich die Manufacture d'Impressions de Melaunay, Limited (französisches Patent Nr. 328368). Sie geht so vor, daß sie die Textilstoffe zunächst mit einer Sodalösung imprägniert, hierauf trocknet, mit einer Titansalzlösung behandelt, wieder trocknet und dann endlich einer alkalischen Flüssigkeit, am besten einer Wasserglaslösung, aussetzt.

Molybdänsaures Natron (in Lösung 10prozentig) dient der Chemischen Fabrik Altherzberg, Alwin Nieske in Dresden, als Imprägnierungsmittel für Webstoffe, Kleidungsstoffe, Federn, ferner Wertpapiere und Urkunden, um diese Gegenstände unentflammbar zu machen. Diese Art der Imprägnierung soll die genannten organischen Stoffe auch gegen die Zerstörung durch die Atmosphärilien und Lebewesen schützen (D. R.-Patent Nr. 114024, britisches Patent Nr. 22085/1899, österreich. Patent Nr. 2360, amerikanisch. Patent Nr. 675901).

Weiterhin haben auch wolframsaure Salze Verwendung zum Feuersichermachen von Geweben gefunden. So haben William Henry und George Bancroft in Halifax empfohlen, Gewebe, die insbesondere zur Anfertigung von Kleidern für Arbeiter in Pulverfabriken, Gaswerken usw. dienen sollen, durch ein 20 % Natriumwolframat und 10 % Natriumphosphat enthaltendes Bad zu schicken (brit. Patent Nr. 24978/1897). Ferner verwendet Charles Dubois ein Alkalidoppelsalz der Wolfram- und Borsäure zum Imprägnieren von Geweben (französisches Patent Nr. 385510). Zu diesem Zwecke stellt er folgende Lösung her: Man löst Natriumwolframat in Wasser, kocht die Lösung und setzt ihr auf 4 Teile Wolframsäure berechnet 3 Teile Borsäure zu. Dann läßt man das Doppelsalz auskristallisieren und stellt damit 7,5 proz. Lösungen her, in denen man die zu imprägnierenden Stoffe 5—10 Minuten lang liegen läßt.

Hier sind auch die Stärken zu nennen, die Johann Weller in Köln (D. R.-Patent Nr. 18916) zum Appretieren der oberen und unteren Deckstreifen von flammensicheren Isoliergurten verwendet; diese enthalten neben Reisstärke wolframsaures Na-

tron, event. im Gemisch mit phosphorsaurem Natron.

Andere Erfinder wieder verwenden Aluminium- und Magnesiumsalzlösungen, um den angestrebten Zweck zu erreichen.

Zur Imprägnierung von entzündbaren Stoffen aller Art empfehlen Johannes Stocker, Hermann Zander und Wilhelm Döblin in Rathenow Lösungen, die aus Mischungen folgender Art unter Zusatz von Wasser, Reisstärke und Bleizucker entstehen. Man mischt 300 g Kieselsäure mit 225 g Pottasche, 225 g Strontiumsulfat und 300 g Talk und löst das Gemisch unter Umrühren. Ferner löst man 400 g Fasersalz (Staßfurt) in 4 Liter Wasser, gibt $33^1/_3$ g Natriumbikarbonat hinzu und rührt bis zur Lösung. Dann verrührt man in der Lösung $33^1/_3$ g pulverisierten, gebrannten Alaun. Hierauf gibt man zu der letztbeschriebenen Lösung 500 g der zuerst erläuterten Lösung und 6 Liter Wasser. Endlich fügt man dem Gemisch 30 g Reisstärke und 5 g Bleizucker zu (britisches Patent Nr. 8380/1898).

Filz soll nach Heinrich Kumpf in Stuttgart dadurch hart und feuersicher gemacht werden, daß man ihn mit einer Mischung aus Magnesit und Aluminiumchlorid-Lösung auf beiden oder einer Seite tränkt (D. R.-Patent Nr. 110488).

Aluminium- und Magnesiumverbindungen endlich wenden Charles Anthony Burghardt in Manchester und John Thomas Reid in Royton an (britisches Patent Nr. 21848 [1902]). Sie führen das Baumwollgarn oder die Gewebe durch eine 20proz. Wasserglaslösung, trocknen sie, behandeln sie hierauf mit einer 10proz. Natriumaluminatlösung, trocknen von neuem und lassen das trockene Material durch eine Magnesiumsulfatlösung (10proz.) passieren. An Stelle der letzteren kann auch eine 2,5proz. Ammonkarbonatlösung Verwendung finden.

Mit Magnesiumhydroxyd beladen The Calico Printers Association Limited in Manchester und William Warr in Staleybridge die Textilfasern, indem sie diese mit einem löslichen Magnesiumsalz sättigen und dann der Einwirkung kaustischer Soda unterwerfen (brit. Patent Nr. 25166/1904). Weiterhin brachten sie das Magnesium als Magnesiasilikat auf den Stoffen zur Abscheidung. Zu diesem Zwecke imprägnierten sie die Textilstoffe mit einer Magnesiumsulfatlösung, trockneten sie und behandelten das getrocknete Gut mit einer Wasserglaslösung (britisches Patent Nr. 25167/1904).

Aluminiumsulfat neben einem Ammonsalz (Ammonsulfat) und Mangansulfat wendet John Rylance in Cheadle Hulme zum Feuersichermachen von Textilstoffen an (brit. Patent Nr. 28056/1908). Seine Imprägnierlösung besteht aus 4 Teilen Ammonsulfat, 1 Teil Aluminiumsulfat, 1 Teil Mangansulfat und 48 Teilen Wasser.

Kokosnußfaser macht Robert Sunner in Horton dadurch elastisch und nichtentzündbar, daß er sie mit einer Lösung von Alaun und Soda tränkt (britisches Patent Nr. 9840/1909).

Bumwollballen macht Henry V. Haley in Oklahama (U.S.A.) dadurch feuersicher, daß er sie auf ihrer Oberfläche mit einer Lösung von Borsäure und Kalziumsulfid imprägniert (amerikanisches Patent Nr. 865033).

Carl Baswitz in Berlin schlägt als Imprägnierungsmittel ein Gemisch von Amphibolin oder einer anderen natürlichen Erde, Kleister oder ein anderes gelatinöses Material, Chromalaun, Ammonsulfat und Wasser vor (britisches Patent Nr. 8267/1900).

Unter der Entzündungstemperatur des Holzes schmelzen die beiden Salze der Pyro- und Orthophosphorsäure: $Na_2H_2P_2O_7$ und NaH_2PO_4 und sind daher nach Ansicht William D. Patters in New-York, event. im Gemisch mit Ammonsulfat zum Imprägnieren von sonst leicht entzündlichen Fasern geeignet (amerikanisches Patent Nr. 802311).

Ferner hat man vorgeschlagen, Filz dadurch feuersicher zu machen, daß man ihn mit einem flüssigen Gemisch von (geschmolzenem) Pech, Terra alba, Soda, Salz und Steinkohlenteer behandelt (George Rogers und John Rogers in Ballymacarrett (Irland) (britisches Patent Nr. 11149/1889).

Henry A. Claasen in Brooklyn macht Gewebe dadurch feuersicher, daß er sie zunächst stärkt, hierauf mit Kieselgur und Kreide enthaltendem, gekochtem Leinöl überzieht, sodann ihre Oberfläche mit einer Lösung von Kautschuk und Paraffin in Leinöl und endlich das Ganze mit einem Gemisch von Wasserglas, Chlorkalzium und Kochsalz überzieht (amerikan. Patent Nr. 496599).

Um Gewebestoffe für Theaterdekorationszwecke geeignet, also in erster Linie unverbrennlich zu machen, verwenden Hippolyte Simon Suilliot und Henry David in Paris Lösungen zum Imprägnieren dieser Stoffe, die aus den Verbindungen des Zuckers mit Kalzium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Aluminium- oder Ammoniumborat (bezw. Phosphat, Silikat und Wolframat) und geringen Mengen Säure (Phosphorsäure, Kieselsäure, Wolframsäure) bestehen (D. R.-Patent Nr. 20800). Derartige Lösungen von 10° Bé werden auf kaltem Wege angewendet.

Fritz Dopp sen. in Berlin versieht die Gespinste oder Gewebe mit einem Überzug eines dickflüssigen Gemisches aus Glyzerin und pulverisiertem Asbest oder Graphit oder einem anderen feuerbeständigen Mineral, wobei je nach dem Verwendungszwecke die Stoffe entweder vorher mit Leinölfirnis getränkt oder nachher mit Ölfarbenanstrichen überdeckt werden (D. R.-Patent Nr. 102314). Weiterhin fand er, daß es auch mit einem Gemisch von Leinölfirnis und Asbestpulver gelingt, Gewebe und Gespinste feuerfest und wasserdicht zu machen (D. R.-Patent Nr. 108723). Die so behandelten Gewebe eignen sich besonders zur Anfertigung von Müllsäcken.

Um Asbestfäden, -geflechte und -gewebe wasserdicht und unentflammbar zu machen, überzieht sie Dr. Karl Goldstein in Lauf b. Nürnberg mit einer Azetylzelluloselösung, der Zusätze wie Talkum, Kaolin oder andere gefärbte und ungefärbte, indifferente Stoffe beigegeben werden können (D. R.-Patent Nr. 219116). Durch dieses Verfahren soll erzielt werden, daß man mehr Farben auf den Geweben zur Verwendung bringen kann, weil alle die farbenprächtigen organischen Farbstoffe sowohl in wäßriger als in alkoholischer oder Benzol-Lösung aufgetragen werden können und glatt auf dem nach oben erhaltenen Malgrund fixiert werden. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Stoffe sind daher zu Theaterdekorationen sehr geeignet.

Wasser- und feuersicher sollen ferner die Gewebe sein, die nach der Erfindung von Athol Mayhew in Herne Hill (britisches Patent Nr. 10771 [1908], aus mehreren Lagen Stoff bestehen, auf bezw. zwischen welche Mischungen folgender Zusammensetzung gebracht werden. Einmal vereinigt man

Gelatine oder Leim, Glyzerin und Chromalaun oder Kaliumbichromat, sowie Wasser, das andere Mal mischt man Magnesiumchlorid und Kartoffelstärke mit Wasser. Beide Gemische werden vermengt, dann mit den Gewebe(lage)n in Berührung gebracht und letztere sodann dem Licht ausgesetzt. Das so behandelte Material wird schließlich gepreßt.

Ferner hat sich nach Angabe der amerikanischen Patentschrift Nr. 914222 (Jonas W. Aylsworth in East Orange) Chlornaphthalin vom spez. Gewicht 1,850, 68 % Chlorgehalt und Schmelzpunkt 262° F als geeignet zur Feuersichermachung von animalischen und vegetabilischen Fasern erwiesen. Diese Verbindung ist wachsähnlich und wird in Lösung (Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid) zur Imprägnierung der Fasern verwendet. Später fand der genannte Patentinhaber, daß sich zu beregtem Zwecke auch andere unbrennbare, beständige und flüssige oder wachsartige Substanzen, insbesondere Hexachlornaphthalin ($C_{10}H_2Cl_6$) verwenden lassen (amerikanisches Patent Nr. 914300).

Der unentzündbare Anstrich (auch für Gewebe) von Paulin Dillenseger (französ. Patent Nr. 414602) endlich besteht aus einem Gemisch von Ammonsulfat, Kristallsalz, kalziniertem Kaolin, Vernis benzone und den üblichen Mineralfarbstoffen.

Die Harze.

Bearbeitet nach der Patentliteratur von Dr. Max Schall in Halensee.

(Schluß.)

Friedrich Huff in Mainz gewinnt nach den Angaben der österreichischen Patentschrift Nr. 3995 beim Bleichen des Schellacks ein nicht zerbröckelndes und zerfallendes Produkt von schönem Aussehen und großer Härte, von unbeeinflußter Haltbarkeit und Dauerhaftigkeit, indem das Fällen der gebleichten Rohschellacklösung aus der wässrigen Sodalösung mittels einer flüchtigen organischen Säure (Essigsäure) erfolgt, deren Fällungsüberschuß durch Kochen entfernt wird. Am geeignetsten ist reiner Essigsprit, welcher beim Kochen des gefällten Schellacks vollständig aus demselben entweicht, ohne auch nur eine Spur von Säurerückständen zu hinterlassen. Hierdurch wird der besonders für die Lack- und Firnisfabrikation so nachteilig wirkende Säuregehalt des Schellacks völlig beseitigt.

Um fein verteilte Harze herzustellen, gießt man nach Josef Meusic in Deutschbrod (Böhmen) ein Gemenge von Harz mit Harzöl oder Harzsäure im siedenden Zustande in kochendes, durch Kasein schleimig gemachtes Wasser ein, worauf sofort die allerfeinste Verteilung des Harzes erfolgt. Die Anwendung des verflüssigten Harzes ist vielseitig und mannigfaltig, unter anderem zur Appretur und zum Wasserdichtmachen von Garnen und Geweben, zum Leimen von Papier statt der jetzigen Harzseifen, als Firnis für Anstrichfarben, zum Einkapseln von Selchfleisch, Wurstwaren usw. (vgl. österreichische Patentschrift Nr. 42155).

Die österreichische Patentschrift Nr. 33722 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von zu Lack-Imprägnierungs- und Isolationszwecken dienenden Massen, welches darin besteht, daß Keratin und keratinhaltige Substanzen mit Fett- oder Harzsäuren oder mit fett- oder harzhaltigen Substanzen erhitzt werden.

Gottfried Diesser in Zürich-Wollishofen will gemäß österreichischer Patentschrift Nr. 45763 Harzersatzstoffe herstellen, indem er Fett- oder Harzsäuren, deren Verbindungen z. B. Öle oder solche Stoffe, welche Fett- oder Harzsäuren oder deren Verbindungen enthalten, auf Albumine und Albuminoide bei Temperaturen einwirken läßt, bei welchen eine Spaltung der Moleküle der aufeinander einwirkenden Stoffe eintritt. Beispielsweise erhitzt man 6 Gewichtsteile Spongin oder Fibroin mit 90 Gewichtsteilen Leinöl-, Rizinusöl-, Holzöl- oder anderen Fettsäuren oder Harzsäuren (oder mit entsprechenden Ölen), 15 Gewichtsteile Kasein mit 185 Gewichtsteilen Leinöl-, Holzöl- usw. oder anderen Fettsäuren oder Harzsäuren bei Temperaturen, bei denen eine Spaltung der Moleküle der aufeinander einwirkenden Stoffe vor sich geht. Die erforderliche Temperatur ist erreicht, sobald die Entwicklung von Wasserdämpfen und von petroleumartigen Kohlenwasserstoffen vor sich geht, die aus dem Erhitzungskessel abgeleitet werden; durch den Kessel läßt man einen indifferenten Gasstrom strömen. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist bei gewöhnlicher Temperatur eine feste elastische Masse, die in Benzol und anderen Lösungsmitteln löslich ist; längeres Erhitzen an der Luft macht die Masse unlöslich. Sie findet in der Lack-, Firnis- und Malerfarbenfabrikation, als Zusatz zu Bindemitteln Verwendung; weiter dient sie in der Elektrotechnik als Isolierlack, wie auch als Isolierkörper. Die Masse läßt sich auch auf kaltem und warmem Wege vulkanisieren.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. stellt nach den Angaben der schweizerischen Patentschrift Nr. 44096 Harzersatzmittel her, indem sie auf ein Molekül Naphthalin bei Gegenwart von Säuren mehr als ein halbes Molekül Formaldehyd einwirken läßt; zweckmäßig kommt der Formaldehyd im Entstehungszustand zur Anwendung. Es entsteht ein erst bei höherer Temperatur schmelzendes Kondensationsprodukt, das beim Erkalten zu einer gelbbraunen glasigen Masse erstarrt, und im gemahlenen Zustand ein gelblich-weißes Pulver darstellt. Beispielsweise läßt man in eine Lösung von 100 Teilen Naphthalin in 400—600 Teilen Chloroform gemischt mit 54—60 Teilen Methylal im Rührkessel am Rückflußkühler 200 Teile Schwefelsäure (66° Bé) fließen; dabei steigt die Temperatur auf etwa 40° und wird durch Anwärmen im Verlauf von 1—2 Stunden auf etwa 50—60° C erhöht. Darauf wird die Schmelze mit Wasser versetzt, das Chloroform mit Wasserdampf abgetrieben und der grobkörnige Rückstand durch Absaugen, Waschen, nasses Mahlen, Sieben von Säure befreit. Das Produkt kann ohne weiteres Verwendung finden. An Stelle dessen kann man auch in der Weise verfahren, daß man 100 Teile gepulvertes Naphthalin in ein Gemisch von 70 Teilen 30proz. Formaldehydlösung und 100 Teilen Schwefelsäure (66° Bé) einträgt. Unter starkem Rühren wird auf 120 bis 140° C erhitzt und diese Temperatur beibehalten, bis die Reaktionsmasse zu einem zähen Teig erstarrt, der mit heißem Wasser aufgenommen, durch Dekantieren,

Erstarrenlassen, nasses Mahlen und Absaugen mit Wasser von Säuren befreit wird.

Um die Herstellung eines Harzersatzmittels aus Glyzerin, Formaldehyd und Phenol handelt es sich bei dem Verfahren nach schweizerischer Patentschrift Nr. 43633 (Les Produits Chimiques de Croissy Limited, Guernesey, Ile de Guernesey, England). Danach werden z. B. 200 kg Glyzerin mit 200 kg Formaldehyd bei Gegenwart von 30—40 kg Salzsäure von 21° Bé bis zum leichten Sieden erhitzt; nachdem man die Masse bis auf 80° C sich hat abkühlen lassen, setzt man etwa 200 kg reines Phenol von hohem Gehalt hinzu, wobei sich die Masse zum Sieden erhitzt, bis nach einiger Zeit über der glyzerinhaltigen Flüssigkeit sich ein dickes Öl bildet, das von jener getrennt und wiederholt gewaschen wird. Zur Befreiung von Wasser erhitzt man das Öl auf 100° C und schließlich auf 150° C, bis eine Probe anzeigt, daß das Produkt beim Erkalten eine harte und glänzende Masse bildet (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 16528 v. J. 1908).

Heinrich Tiemann in Stolp in Pommern will gemäß französischer Zusatzpatentschrift Nr. 3589 zu Patent Nr. 345196 (vgl. auch D. R.-P. Nr. 163525 Kl. 22h) aus den Bernsteinabfällen das γ-Harz isolieren und zur Lackfabrikation benutzen. Zu dem Zwecke werden diese mit Chloroform behandelt und aus dem erhaltenen Gemisch von α-, β- und γ-Harz durch Erhitzen und Umschmelzen das γ-Harz getrennt; mit Terpentinöl und Leinölfirnis verarbeitet, gibt es einen guten Lack.

Die Société Guignard et Lestandie in Bordeaux (Frankr.) schlägt in der französischen Patentschrift Nr. 362264 vor, Harzwasser anstatt über freiem Feuer oder mittels gewöhnlichen Wasserdampfes mit überhitztem Wasserdampf abzudestillieren, um ein reineres Produkt zu erhalten und den Destillationsprozeß zu beschleunigen und zu verbilligen.

Robert Groppler in Berlin will gemäß französischer Patentschrift Nr. 366980 aus den Früchten und verschiedenen Teilen kopalhaltiger Bäume, z. B. aus Tiochilobium verracosum, Kopalharz gewinnen. Zu dem Zwecke werden die betreffenden Früchte oder Baumstücke stark getrocknet, gebrochen und in Extraktionsapparaten mit Lösungsmitteln behandelt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Reinigen und Trocknen des Rückstandes erhält man das Kopalharz (vgl. auch britische Patentschrift Nr. 12885 v. J. 1906).

Um Kopalharz in Öl löslich zu machen, ohne Substanzverlust und ohne ihn dabei zu entfärben, soll man nach britischer Patentschrift Nr. 5380 v. J. 1890 (Arthur French St. George, Redhill, Surrey) es in seinen eigenen Dämpfen oder Destillationsprodukten oder aber in Gegenwart solcher erhitzen.

George Hand Smith, Kensington (Middlesex), schlägt in der britischen Patentschrift Nr. 7036 v. J. 1891 vor, harte Harze, wie Kauri, Kopal, Anime, Bernstein u. dgl. dadurch vollständiger in Öl oder anderen Lösungsmitteln löslich zu machen, daß man ihnen eine geringe Menge einer Lösung eines Weichharzes, z. B. Dammarharz, zusetzt; an Stelle dessen kann man auch eine geringe Menge eines geeigneten Harzdestillates verwenden.

Dr. Felix Müller und Dr. Georg Roßbach in Schwandorf (Bayern) wollen gemäß britischer Patentschrift Nr. 17427 v. J. 1900 den Schmelzpunkt von Harzen herabsetzen, indem sie die Harze zunächst schmelzen und danach erst im Destillationskessel im Vakuum erhitzen. Je länger das Harz erhitzt wird, desto mehr wird der Schmelzpunkt erniedrigt.

Die Elektrizitäts-A.-G. vorm. Schuckert & Co. in Nürnberg macht in der britischen Patentschrift Nr. 7625 v. J. 1901 Angaben über das Härten von Kolophonium und anderen weichen Harzen. Danach wird geschmolzenes Kolophonium mit oder ohne Zusatz von trocknenden Ölen, z. B. Chinesischem Holzöl oder Leinöl, und mit oder ohne Zusatz von Trocken- und Oxydationsmitteln mit Luft oder Sauerstoff behandelt, indem man diese durch die schmelzflüssige Masse leitet. Der Prozeß kann beschleunigt werden, wenn man während desselben die Temperatur erhöht; es entsteht hierbei aber ein dunkleres Produkt als bei Anwendung niedrigerer Temperatur. Das Verfahren kann auch unter Druck durchgeführt werden.

George Fry in Berwick-on-Tweed macht in der britischen Patentschrift Nr. 19626 v. J. 1902 den Vorschlag, Harze und harzartige Produkte, die besonders für die Lack- und Firnisfabrikation brauchbar sind, in der Weise herzustellen, daß man vegetabilische Kohlenwasserstoffe, z. B. Terpentin in seinen verschiedensten Formen, und deren Derivate, z. B. Kolophonium, durch Behandeln mit Salpetersäure oxydiert und das erhaltene Produkt über einem Sandbad zersetzt.

Harzersatzmittel aus Aldehyden und Phenolen stellt Louis Helm in Le Vésinet (Seine-et-Oise) gemäß britischer Patentschrift Nr. 25216 v. J. 1907 her, indem er diese mittels Aminen oder Ammoniumsalzen kondensiert; beispielsweise löst man 290 Teile Naphthol $C_{10}H_7OH$ in 150 Teilen einer 40proz. Formaldehydlösung CH_2O und setzt 95 Teile Anilin $C_6H_5NH_2$ hinzu, so erhitzt sich die Mischung; nach Beendigung der Reaktion gießt man die Flüssigkeit ab und wäscht den Harzrückstand; event. kann man das Produkt entweder unter Wasser oder an der Luft noch weiter erhitzen. Anstatt des Naphthols kann man auch Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ benutzen; das Anilin kann z. B. durch Ammoniumkarbonat vertreten werden. Die hiernach gewonnenen Harzmassen dienen in der Lackfabrikation und auch zur Bereitung plastischer Massen.

Über die Bereitung chlorierter und oxydierter Harze usw. machen die Electrolytic Alkali Company Limited in Middlewich (Chester), Charles Cunningham Conner in Belfast (Ireland) und John William Stubbs in Cledford Lane (Middlewich) in der britischen Patentschrift Nr. 741 v. J. 1908 nähere Angaben. Danach werden die Harze in Tetrachlorkohlenstoff gelöst (2:1) und durch die Lösung Chlorgas geleitet. Die Temperatur steigt zunächst; sobald die Temperatur sinkt, ist die Reaktion beendet. Soll ein Oxydationsprodukt entstehen, so wird zu der Harzlösung zunächst Wasser zugesetzt und danach Chlorgas durchgeleitet.

Harry Wilday Johnson, Stockport (Chester) schlägt für die Herstellung von für die Lack- und Firnisfabrikation geeigneten Harzen vor (vgl. britische Patentschrift Nr. 20529 v. J. 1908), ein Gemisch solcher, z. B. Sandarak, Kanadabalsam und Rizinusöl, im rohen oder Handelszustand im Vakuum zu erhitzen und das Ganze von den flüchtigen Verunreinigungen zu trennen.

Um Harze in natürlicher Reinheit aus dem Holze zu gewinnen, benutzt man die leicht siedenden Bestandteile des Holzes als Extraktionsmittel in einem Schleuderapparat und destilliert



den Extrakt im Wasserdampfstrom im geschlossenen Kessel, wobei die leicht siedenden Bestandteile übergehen, während die harzigen Bestandteile zurückbleiben (vgl. britische Patentschrift Nr. 5978 v. J. 1909 von Campbell Patrick Ogilvie in Manningtree, Essex).

Gabriel Col in Castel-Jaloux (Lot-et-Garonne, Frankr.) reinigt Harze, z. B. Terpentin, in der Weise, daß er die erhitzten Rohprodukte zuerst umrührt, dann in Absitzgefäße laufen läßt und nach dem Absitzen den oberen Flüssigkeitsteil abfließen läßt und destilliert, bis die flüchtigen Bestandteile in einen Kondensator gelangt sind (vgl. französische Patentschrift Nr. 198161 und amerikanische Patentschrift Nr. 495543).

Zur Bereitung von Kolophonium soll man nach den Angaben von Richard L. Etheridge in Quitman (Mississippi) (vgl. amerikanische Patentschrift Nr. 508608) verschiedene Grade des Kolophonium liefernden Terpentins mischen und eine bestimmte Menge eines Blaumittels, z. B. Waschblau, zusetzen, um danach das Gemisch zu destillieren.

Harzsaure Metallverbindungen stellt man nach der amerikanischen Patentschrift Nr. 521270 (Franz Pirschl in Brooklyn, New York) in der Weise her, daß man Kolophonium mit einem Metalloxyd in Gegenwart eines Harzöles schmilzt; man kann auch in der Weise verfahren, daß man Kolophonium schmilzt und ein Metallhydroxyd in Gegenwart eines Harzöles zusetzt. Die Salze dienen zur Lack- und Firnisbereitung, zum Wasserdichtmachen von Geweben u. dgl. m.

Um eine für die Firnis- und Lackbereitung geeignete Harzmasse herzustellen, löst man nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift Nr. 587345 (James Todd in Allegheny, Pennsylvania) einen Säureharz von verhältnismäßig niedrigem Schmelzpunkt in einem Lösungsmittel in Gegenwart eines Metalloxydes, wodurch eine neutrale Seife gebildet wird, erhöht dann die Temperatur, bis eine chemische Umsetzung stattgefunden hat, die an dem Entweichen von Kohlensäure und Wasserdämpfen kenntlich ist; es resultiert eine Harzmasse von hohem Schmelzpunkt; beispielsweise löst man Kolophonium in Benzin, Terpentinöl, Leinöl, Benzol oder dgl. bei Gegenwart von Zinkoxyd, worauf die Masse erhitzt wird. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Harzmasse liegt bei 200° C.

Edw. Martin Beck schlägt vor (vgl. amerikan. Patentschrift Nr. 627452), Harzmassen, die für die Lack- und Firnisfabrikation geeignet sind, in der Weise herzustellen, daß zu einer bestimmten Menge schmelzflüssigen Kolophoniums ein Öl zugesetzt wird, das aus dem Baum Aleurites cordata gewonnen wird, worauf man das Gemisch unter gründlichem Umrühren kocht; beispielsweise verfährt man derart, daß man 250 kg Kolophonium bei einer Temperatur von etwa 400° F schmilzt und hierzu 37 Pfd. an der Luft gelöschten Kalk zusetzt, worauf die Masse gründlich durchgerührt und die Temperatur allmählich auf 525° F gesteigert wird; bei dieser Temperatur beläßt man die Masse drei Stunden lang unter fortwährendem Umrühren. Darauf gibt man 10 Pfd. eines geeigneten Trockenmittels, z. B. Bleizucker, hinzu, kocht noch eine halbe Stunde lang, worauf 188 Pfd. Holzöl — gewonnen aus Aleurites cordata — in rohem Zustand zugesetzt werden; die Temperatur sinkt auf etwa 425° F; dann setzt man allmählich 8 Pfd. luftgelöschten Kalk oder dgl. zu, durchmischt die Masse und läßt schließlich erkalten (vgl. auch die amerikanische Patentschrift Nr. 627453).

Franz Gustav Kleinstäuber in Pankow b. Berlin gibt in der amerikanischen Patentschrift Nr. 654646 eine Methode zum Lösen von Harzen an. Danach stellt man zunächst in gewöhnlicher Weise eine Lösung her und mischt damit eine bestimmte Menge einer Masse, die aus einer Lösung von Dammar- und Harzöl in Benzol und Terpentinöl besteht, erhitzt die Mischung von 40° C auf 50° C und setzt unter Umrühren eine bestimmte Menge Rosmarinöl zu (vgl. auch amerikanische Patentschrift Nr. 656252).

Um Kopalharz in Lösung zu bringen, soll man nach der amerikan. Patentschrift Nr. 655499 (George C. Lymn in New-York) einen Teil desselben in der Hitze und unter Druck in Aceton und einen anderen Teil gleichfalls in der Hitze und unter Druck in Methylalkohol lösen, beide Lösungen vermischen und mit Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl- u. dgl. Alkohol versetzen; das flüchtige Lösungsmittel wird nachher abdestilliert und man erhält eine pastenartige Masse, die zur Herstellung von Kunstgummi benutzt werden kann.

Harzsubstanzen gewinnt man gemäß amerikanischer Patentschrift Nr. 764863 (William B. D. Penniman in Baltimore) aus dem Holz der Harztanne (Pitch-Pine), indem man dieses in Wasser taucht, dann in dem Extraktionskessel ein Vakuum herstellt, wodurch die im Holz enthaltene Luft und anderen Gase gleichzeitig mit den Harzstoffen aus den Poren ausgetrieben werden und an die Flüssigkeitsoberfläche treten. Zur selben Zeit erniedrigt man die Temperatur, damit die Harzstoffe nicht abdestillieren können, und trennt diese dann von der Flüssigkeit durch Dekantieren.

Dr. René Bohn in Mannheim stellt nach den Angaben der amerikanischen Patentschrift Nr. 898307 ein Harzersatzmittel her, indem er in Gegenwart einer Säure auf je ein Molekül Naphthalin je etwas mehr als ein halbes Molekül Formaldehyd einwirken läßt. Das erhaltene Produkt ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Terpentinöl, Leinöl, aber löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Naphtha und Chlorbenzol. Beispielsweise bringt man 100 Teile pulverisiertes Naphthalin unter Umrühren in eine Mischung von 80 Teilen 30proz. Formaldehyds mit 110—115 Teilen 17proz. Schwefelsäure. Dann steigert man die Temperatur allmählich bis auf 100° C und hält diese Temperatur event. unter Kühlung aufrecht; nach $1^1/_2$ Stunden wird die Masse dick, worauf man sie mit heißem Wasser behandelt, dekantiert und abkühlen läßt; durch Waschen mit Wasser und Filtrieren wird sie von anhaftender Säure befreit. Um das Rohprodukt zu reinigen, löst man es in Benzol, Nitrobenzol, Chlorbenzol und fällt mit etwas Alkohol, Aceton oder Äther in der Lösung zurückgebliebenes unverändertes Naphthalin aus. Das Produkt stellt eine gelbbraune glasige Masse dar, die im gepulverten Zustand gelblich-weißes Aussehen besitzt.

Gleichfalls eine Kunstharzmasse aus Formaldehyd und Phenol will Léon Grognot in Paris gemäß amerikanischer Patentschrift Nr. 906219 herstellen. Das Verfahren deckt sich im wesentlichen mit dem weiter oben beschriebenen der schweizerischen Patentschrift Nr. 43633 von „Les Produits Chimiques de Croissy, Limited, Guernesey, Ile de Guernesey, England".

In der amerikanischen Patentschrift Nr. 934257 macht Homer T. Yaryan in Toledo (Ohio, U.S.A.) den Vorschlag, eine Reinigung von Kolo-



phonium in der Weise zu bewirken, daß man die Lösung des Kolophoniums in einem Kohlenwasserstoff gründlich mit kaltem Wasser durchmischt, worauf die sich in der Ruhe auf dem Wasser absetzende reine Kolophoniumlösung vom Wasser getrennt wird.

George Walker in New-York beschreibt in der amerikanischen Patentschrift Nr. 922 369 ein Verfahren zur Gewinnung von Harz und Terpentin aus Holz durch Destillation im Wasserdampfstrom bei einer Temperatur, die unterhalb des Siedepunktes des Terpentins liegt, und nachfolgender Behandlung des Holzes durch Extraktion mit einem neutralen flüchtigen Lösungsmittel.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Schellacks aus Stocklack bildet den Gegenstand der amerikanischen Patentschrift Nr. 975 224 von Gilbert John Fowler in Urmston (Manchester, Engld.). Danach werden beispielsweise 100 kg Stocklack in einem Extraktionsapparat bei einer 20° C nicht übersteigenden Temperatur mit 150—200 Liter denaturiertem Spiritus behandelt; nach Entfernung des Extraktes wird der Rückstand abermals mit 150 bis 200 Liter kaltem Alkohol ausgelaugt, bis ein wachs-, farbstoff- und holzhaltiger Rückstand verbleibt. Die Schellacklösung läßt man nach Dekantieren in einen Vakuumdestillationsapparat, wo etwa 90 % des Alkohols abgetrieben werden; darauf leitet man unter Umrühren Dampf in die Masse, wodurch die letzte Alkoholmenge entfernt wird. Der geschmolzene Schellack wird dann abgezogen und geformt. Der im Extraktionsapparat verbliebene Rückstand wird nach Behandlung mit kaltem Alkohol zur Entfernung von Schellack mit heißem Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff u. dgl. behandelt, bis das Wachs vollkommen entfernt ist; hierauf entfernt man dann Lösungsmittel durch Destillation. Der Lackfarbstoff und die Holzteilchen werden schließlich mit Alkali behandelt, um den Farbstoff aufzulösen, danach wird filtriert, um von den Holzstoffen zu trennen, und mit Hilfe einer Säure wird der Farbstoff aus der alkalischen Lösung gefällt.

Gegenstand der amerikanischen Patentschrift Nr. 939733 von Lawrence C. Minor in Cincinnati (Ohio, U. S. A.) ist ein Verfahren zum Bleichen von Kolophonium mit Hilfe der ultravioletten Strahlen. Zu dem Zwecke bringt man geschmolzenes Kolophonium in einen beheizten Kessel, dessen Innenwandung mit einer weißen reflektierenden Oberfläche versehen ist. In gewissen Abständen sind in die Seitenwandung Uviollampen eingelassen, die kurzwellige (ultraviolette) Lichtstrahlen auszusenden vermögen.

Referate.

Berichte aus der Kautschukliteratur.

Bearbeitet von Dr. E. Kindscher in Berlin.

H. Gardener, Ueber die physikalische Beschaffenheit der kautschukführenden Latices und über die sogenannte „Koagulations"-Theorie (The India Rubber Industry S. 225—230).

Abgesehen von kleinen Abweichungen, die durch verschiedenes Herkommen bedingt sind, enthalten die Latices neben Kautschuk Eiweißstoffe, Harze, bestimmte Zuckerarten, mineralische und organische Salze, Spuren ätherischer Oele, Wasser und Enzyme. Der Kautschuk ist darin in Form kleiner, durchsichtiger Teilchen vorhanden, die durch Reflektion und Brechung des Lichtes die Undurchsichtigkeit des Latex hervorrufen. In Abhängigkeit vom inneren Durchmesser der latexführenden Gefäße und der Bewegung des Michsaftes in denselben wechseln die Kautschukteilchen in Form und Größe. Zweifellos sind diese Partikelchen verschiedener Größe im frischgezapften Latex vermischt und nähern sich erst nach einiger Zeit der Oberfläche im Verhältnis ihrer Massen. Das spezifische Gewicht des Kautschuks im reinen Zustande ist 0,920 bei 14° C, während das der Latices von 0,973 bis 0,980 schwankt. Da der Kautschuk spezifisch leichter als das Serum ist, in dem er sich befindet, so stellt der Latex eine Emulsion dar. Koagulation wird eintreten, wenn das physikalische Gleichgewicht der Flüssigkeit gestört wird. Die Beständigkeit einer Emulsion hängt nun wesentlich von der Vollkommenheit ab, mit der die Schwerkraft überwunden ist. In dieser Richtung wirkt eine Verringerung der Oberflächenspannung, die durch die Gegenwart eines kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Häutchens erzielt wird, das die Kautschukteilchen umgibt. Nach Webers Annahme ist jedes dieser Teilchen von einer äußerst feinen Eiweißhaut umgeben, und die Abscheidung des Kautschuks aus dem Latex erfolgt, wenn das Eiweiß zur Koagulation gebracht wird. Entgegen dieser Auffassung konnte der Verfasser in Uebereinstimmung mit Spence an Hand von Versuchen feststellen, daß die Absonderung des Kautschuks von dem Gerinnen des Eiweißes unabhängig ist. Möglicherweise wirken die Eiweißstoffe als emulgierendes Agens, mit der Aufhebung des Emulsionszustandes haben sie aber nichts zu tun. Demnach muß die Schutzhülle der Kautschukteilchen also aus einem anderen Material bestehen, das entweder fest oder flüssig ist und die Kautschukteilchen wahrscheinlich diskontinuierlich umgibt. Die Beständigkeit des physikalischen Gleichgewichtes des Latex hängt von der Viskosität des emulgierenden Agens und von der Größe der Kautschukteilchen ab d. h. je kleiner diese sind, desto größer die Viskosität des Latex. Das Ende des Emulsionszustandes hängt hauptsächlich mit der Erzeugung einer negativen Oberflächenspannung zusammen. Eine starke Verringerung der positiven Oberflächenspannung genügt allein nicht. Alkohol z. B. reduziert die Oberflächenspannung der Mutterlauge sehr kräftig und erzeugt bei genügendem Zusatze eine solche entgegengesetzter Art. Eine chemische Veränderung erleiden die Kautschukteilchen bei der Entmischuug nicht. Den rein physikalischen Charakter des Koagulationsprozesses beweist der Umstand, daß auch Eingriffe rein physikalischer Natur, wie Zentrifugieren. Verdünnen etc. mehr oder weniger vollständig die Entmischung bewirken.

H. S. Smith, Das Zentrifugieren von Kautschuklatex (The India Rubber Industry S. 231—233).

Der Verfasser berichtet über Versuche, die er mit Latices von Castilloa, Hevea und Funtumia vornahm, um aus ihnen den Kautschuk durch Zentrifugalkraft abzuscheiden.

W. Pahl, Die Entdeckung des Parareagens (The India Rubber Industry 234—242).

Der Parakautschuk Brasiliens war bisher dem Heveaplantagenkautschuk in seinen Eigenschaften weit überlegen, obgleich die Mutterpflanze beider Produkte die gleiche war, und sich die klimatischen und Bodenverhältnisse der Produktionsländer sehr ähnelten. Die Ursache dieser Qualitätsverschiedenheit war in dem Unterschiede der Herstellungsweisen zu suchen. Die Eingeborenen Brasiliens gewinnen den Kautschuk, indem sie den Latex an Holzstangen dem Rauche eines Feuers aussetzen. Das Feuer wird von gesammeltem Holz und Nüssen der Urukuripalme angemacht. Diese Nüsse werden verwendet, weil es im Tropenwalde nicht leicht ist, trockenes Holz zu finden und die harten trockenen Nußschalen, sowie die ölreichen Kerne ein gutes Brennmaterial darstellen. Die Verbrennung harten, trockenen Holzes ist aber eine sehr vollkommene, und die entwickelten Kohlenwasserstoffe verbrennen zu Kohlensäure und Wasser. Nach den Versuchen des Verfassers ist nun die Kohlensäure bei diesem Prozesse das eigentliche Koagulationsmittel und der Rauch spielt nur die Rolle des Ueberträgers. Die in ihm noch vorhandenen anderen Substanzen wie Kreosot, Glyzerin etc. üben nur eine sekundäre, geringere Wirkung aus. Für die großen, modernen Plantagen war es unmöglich, diesen langsam verlaufenden Räucherungsprozeß anzuwenden und daher nahmen sie zu Koagulationsmitteln Zuflucht, die einen rentableren Betrieb gestatteten, aber keine zufriedenstellenden Resultate lieferten. Dem fertigen Produkte hafteten schlimme Fehler an, die ihn gegenüber Parakautschuk geringer wertig machten. Der einzige Grund, warum Plantagenkautschuk zeitweilig die Preise von Wildkautschuk erreichte, war die Tatsache, daß der Plantagenheveakautschuk in reinem Zustande auf den Markt kommt, während der Parakautschuk 18—20% Waschverlust besitzt. Durch die Entdeckung, daß Kohlensäure das eigentliche Koagulationsmittel des brasilianischen Räucherungsprozesses ist, wird es möglich sein, einen Plantagenkautschuk zu erzielen, der in Qualität, Reinheit und Kraft höherwertiger ist als der Parakautschuk. Der nach der neuen Methode erhaltene „Hevea Para"-Kautschuk besitzt hervorragenden Nerv, ist vorzüglich elastisch, sehr rein und hell gefärbt. In der Haltbarkeit ist er dem Parakautschuk vollkommen gleich. Hervorzuheben ist noch, daß die Kohlensäure ein billiges und vollkommen unschädliches Koagulationsmittel darstellt, so daß ein Ueberschuß derselben für den Kutschuk keine üblen Folgen hat, wie dies bei den bisher gebrauchten Mitteln der Fall war.



O. T. Borrowman, Die Viskosität von Hevea Latex bei wechselnder Verdünnung (The India Rubber Industry S. 243—247).

Man unterscheidet in neuerer Zeit Suspensionen fester Partikelchen in einem flüssigen Medium und Emulsion oder Suspensionen flüssiger Teilchen in einem flüssigen Medium. Zur letzteren Gruppe ist der Kautschuk in seinen Lösungsmitteln zu rechnen. Die Suspensionen, zu denen die kolloidalen Lösungen anorganischer Stoffe gehören, zeigen ein Anwachsen der Viskosität proportional oder nahezu proportional der Zunahme der Konzentration des suspendierten Stoffes, während bei Emulsionen das Anwachsen der Viskosität viel schneller erfolgt, als die Zunahme der Konzentration. Die Verfasserin unternahm Viskositätsmessungen an verschieden verdünntem Hevealatex, der mit Ammoniak konserviert war. Eine zweite Serie von Versuchen wurde mit Latex der gleichen Art ausgeführt, der aber dialysiert war. Das gebrauchte Viskosimeter war nach den Vorschlägen von Ostwald konstruiert. Die Messungen wurden bei 20° vorgenommen. Für jede Versuchsreihe wurde eine Latexprobe verwendet, die fortschreitend verdünnt wurde. Die Versuche ergaben, daß sich der Hevealatex wie eine Emulsion verhält, und daß sich demnach die Kautschukteilchen in ihm in flüssigem Zustande befinden. Die Versuche mit dialysiertem Latex führten zu gleichen Ergebnissen, so daß die kristolloiden Bestandteile des Latex keinen Einfluß haben können.

W. Esch, Einige Bemerkungen über die Konservierung von Kautschuk und die Zubereitung von Plantagenkautschuk (The India Rubber Industry S. 248—259).

Trotz seines unsicheren botanischeu Ursprungs stellt der Parakautschuk des Amazonasgebietes bis heute das zuverlässigste Material dar, das die Gummiindustrie kennt. Der Plantagenkautschuk gibt zwar eine Garantie bestimmten botanischen Ursprungs, gelangt jedoch oftmals in sehr mangelhafter Form in die Hände der Verbraucher. Die vorzüglichen Eigenschaften erhält der Parakautschuk durch den Räucherungsprozeß, der auf ihn einen konservierenden Einfluß ausübt. Wesentlich trägt dazu bei, daß die Kautschukteilchen des Hevea latex durch die Hitze und die Bestandteile des Rauches in Form dünner Häutchen vereinigt werden, dabei feucht bleiben und in der Feuchtigkeit alle die koagulierenden Bestandteile des Rauches wie Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und phenolartigen Substanzen gelöst enthalten. Dadurch bleibt jedes Kautschukteilchen mit den ganz harmlosen Koagulationsmitteln in inniger Berührung, die aber späterhin durch das Waschen leicht entfernt werden können. Frisch verschiffter Parakautschuk ist nicht so gut als langgelagerter derselben Art. Dieser kann durch, die koagulierenden Substanzen, die in der Feuchtigkeit gelöst sind, besser ausreifen und ist infolgedessen vollständig polymerisiert. Fernerhin wird der Latex durch den Räucherungsprozeß in gewisser Weise in zwei Teile geteilt. Der höher polymerisierte Teil des Latex wird durch den Rauch schnell koaguliert und haftet an dem zum Räuchern gebrauchten Holzstock in Form einer dünnen Haut, während das Serum und die weniger wertvollen Anteile des Latex abtropfen. Außerdem ziehen sich die geräucherten Kautschukbälle allmählich zusammen, da der Kautschuk immer kräftiger und zäher wird, und hierdurch wird das noch vorhandene Serum ausgepreßt. Zum Schlusse schlägt der Verfasser ein Verfahren vor, das den Räucherungsprozeß nachahmt.

Ph Schidrowitz und A. H. Goldsbrough, Die Viskosität von Kautschuk und seinen Lösungen (The India Rubber Industry S. 260—264).

Anschließend an eine frühere Arbeit (Journ. of the Society f. Chem. Industry) unternahmen die Verfasser Versuche, um den Einfluß des Erhitzens auf die Viskosität von Kautschuklösungen zu ermitteln. Die Benzinlösungen verschiedener Kautschuksorten wurden zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, und sodann bei 20° C. Viskositätsmessungen vorgenommen. Es zeigte sich, daß wahrscheinlich in Uebereinstimmung mit dem Aggregatzustand der vorliegenden Probe, sowohl ein Anwachsen wie Abfallen des Viskositätsgrades eintreten kann. Z. B. zeigte eine Lösung einer Kautschukprobe, die von einer 30jährigen Ceylon Hevea stammt, ein Anwachsen der Viskosität von 9,500 auf 13,200, während eine Reihe von Plantagensorten bei der gleichen Behandlung ein wesentliches Sinken des Viskositätsgrades beobachten ließen. Weitere Versuche über den Einfluß der Entharzung mittels Azeton auf den Viskositätsgrad der Lösungen verschiedener Kautschukproben lieferten gleichfalls wechselnde Ergebnisse. Proben von Funtumia elastica zeigten nach der Entharzung je nach dem Harzgehalt des ursprünglichen Kautschuks ein mehr oder minder starkes Anwachsen des Viskositätsgrades, während bei einem Plantagenheveakautschuk die Viskosität durch die Entharzung wesentlich verringert wurde. Fernerhin konnte durch Versuche festgestellt werden, daß auch die angewendete Koagulationsmethode einen wesentlichen Einfluß auf die Viskosität der Lösung des erhaltenen Kautschuk• ausübt. Auf Grund ihrer Versuche, die sie innerhalb der letzten drei Jahre ausführten, kommen die Verfasser zu dem Schlusse, daß die Viskositätsmessungen bei Proben gleicher Kautschuksorte Folgerungen auf die Kraft, die allgemeine Beschaffenheit und die Vulkanisationsfähigkeit des Kautschuks zulassen.

Cl Beadle und H. P. Stevens, Prüfung von Rohkautschuk (The India Rubber Industry S. 265—284).

Rohkautschukproben, die das Laboratorium in sehr verschiedenem Zustande erreichen, müssen, soweit sie nicht rein und trocken sind, zunächst sorgfältig auf der Waschwalze gewaschen und dann unter Ausschluß hellen Lichtes an der Luft getrocknet werden. Reinen und trockenen Rohkautschuk dem Waschprozeß zu unterwerfen hat wenig Wert, da er selbst bei mehrtägigem Einweichen in Wasser sehr wenig Feuchtigkeit aufnimmt, und die Probe nach Entfernen der Oberflächenfeuchtigkeit genau so trocken ist als vor dem Waschen. Die Gewichtsdifferenz zwischen ursprünglicher Probe und dem reinen, getrockneten Kautschuk ergibt den sogenannten Waschverlust. Darauf kann mit der chemischen Analyse begonnen werden, die sich auf die Bestimmung der azetonlöslichen, harzartigen Bestandteile, den Aschengehalt und den Gehalt an Stickstoff (zur Ermittelung der Eiweißmenge) erstreckt. Die zuverlässigsten Prüfungsmethoden, besonders für hochklassige Kautschuksorten, sind aber physikalischer Natur, die an vulkanisierten Proben unter konstanten Bedingungen ausgeführt werden und so einen Vergleich der erhaltenen Resultate gestatten. Die Verfasser prüften eine Reihe von Heveakautschuken im rohen und vulkanisiertem Zustande. Die Untersuchungen erstreckten sich in folgenden Richtungen:

I. Hysteresisprüfungen:
1. Ausdehnung für 5 Hysteresisschleifen
2. Zurückgehen der Dehnung
3. Bleibende Dehnung

} bei konstanter Belastung

II. Messungen der Verlängerung, die die Probe durch wiederholte Streckung bis zum vierfachen ihrer ursprünglichen Länge erleidet.

III. Prüfungen der Dehnungskraft und der Grenze der Ausdehnung.

IV. Schlag-Zugversuche.

V. Prüfung der Adhäsionskraft,

VI. Viskositätsmessungen.

Die Verfasser fanden, daß Hysteresisprüfungen ein besseres Bild der Qualität des Rohkautschuks geben als andere Verfahren. Die Versuche wurden mit der von Prof. Schwartz entworfenen Maschine (Institution of Electrical Engineers 1910 S. 693) ausgeführt. Die Messungen der Dehnungskraft etc. wurden auf der von den Verfassern entworfenen Maschine vorgenommen (Journ. Soc. Chem. Ind. 1908 S. 1111). Die Prüfung der Adhäsionskraft wurde in der Weise ausgeführt, daß zwei Streifen eines kräftigen, glatten Papiers von 2,5 cm Breite mit einer Lösung von Kautschuk in Benzin bestrichen wurden. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels werden die gummierten Papierflächen aufeinandergelegt und mittels einer Walze fest aufeinandergepreßt. In einem Dehnungsmesser wurde sodann die Adhäsionskraft derart geprüft, daß die beiden Streifen voneinander getrennt wurden. Die Verfasser fügen den allgemeinen Betrachtungen ihre Resultate an, die sie mit diesen Prüfungsverfahren erzielten.

T. Frank, Kautschukuntersuchung (The India Rubber Industry S. 301—305).

Verfasser berichtet über die Arbeiten, die in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Kautschukprüfung veröffentlicht worden sind.

F. W. Hinrichsen: Die Theorie der Vulkanisation. (The India Rubber Industry S 306—310.)

Bisher sind zwei Theorien zur Erklärung des Vulkanisationsphänomens vorgeschlagen worden; eine chemische und eine physikalische. Die ältere, chemische Theorie von Weber nimmt die Entstehung einer Reihe definierter Kautschukverbindungen an. Die neuere, die besonders von Wo. Ostwald verteidigt wird, kommt zu dem Schlusse, daß die Aufnahme des Schwefels oder des Schwefelchlorürs durch den Kautschuk ausschließlich eine Oberflächenwirkung oder Adsorption ist. Hinrichsen und Kindscher zeigten, daß nach einiger Zeit ein Niederschlag entsteht, wenn man einen Ueberschuß einer Lösung von Schwefelchlorür zu einer Kautschuklösung gibt. Dieser Niederschlag stellt aller Wahrscheinlichkeit nach eine Verbindung von der Formel $(C_{10}H_{16})S_2Cl_2$ dar. Andererseits folgt aber aus dieser Arbeit sowie aus der von Hinrichsen und Meissenburg, daß auch Adsorption bei der Vulkanisation eine Rolle spielt. Bysow hingegen fand, daß Kautschuk, der in eine Schwefelchlorürlösung getaucht wurde, den Chlorschwefel gemäß der typischen Adsorptionskurve aufnimmt. Eine wesentliche Verschiedenheit stellt bei den erwähnten Arbeiten die Versuchsdauer dar. Während Bysows Versuche in ein bis zwei Stunden beendet waren, erstreckten sich die von Hinrichsen und Kindscher über einige Wochen. Wo. Ostwald machte darauf aufmerksam, daß auch die angewendeten Konzentrationen verschieden waren, und daß die scheinbare Verschiedenheit der Versuchsergebnisse darauf zurückzuführen sei. Während Bysow, der verdünnte Schwefelchlorürlösungen verwendet, im Gebiete des ansteigenden Teiles der Adsorptionskurve arbeite, fallen die mit starken Schwefelchlorürlösungen ausgeführten Versuche von Hinrichsen und Kindscher in den horizontalen Teil der Kurve. F. W. Hinrichsen glaubt dagegen, daß die abweichenden Versuchsbedingungen der Grund für die Verschiedenheit der Resultate sind. Taucht man festen Kautschuk in eine Schwefelchlorürlösung, so ist es ganz einleuchtend, daß zuerst Oberflächenadsorption eintreten wird. Andererseits ist aber der Niederschlag, der beim Vermischen von Kautschuk- und Schwefelchlorürlösungen erhalten wird, so vollkommen vom ursprünglichen Kautschuk verschieden, daß unter den genannten Bedingungen sicherlich eine chemische Veränderung stattfindet. Wäre die Vulkanisation eine einfache Adsorptionserscheinung, so müßte sich unter geeigneten Bedingungen der Vorgang leicht rückgängig machen lassen. Der freie Schwefel vulkanisierter Kautschukproben läßt sich mittels Azeton extrahieren, während der gebundene Schwefel so fest mit dem Kautschuk verbunden ist, daß ein großer Teil der Chemiker eine Devulkanisation für unmöglich hält. Jeder



chemische Vorgang ist aber reversibel, und wir können erwarten, daß eine Entschwefelung des vulkanisierten Kautschuks möglich sein wird, sobald nur ein geeigneter Katalysator gefunden ist. Nach allem kann man sich den Vulkanisationsvorgang so vorstellen, daß zunächst einfache Oberflächenadsorption eintritt, und späterhin eine Vereinigung des Kautschuks mit dem absorbierten Schwefel resp. Schwefelchlorür stattfindet. Die Schnelligkeit des chemischen Vorganges hängt von den Versuchsbedingungen, Konzentration, Druck und Temperatur ab. Ist diese Annahme richtig, so müßte die chemische Bindung des Schwefels mit größerer oder geringerer Geschwindigkeit bei jeder beliebigen Temperatur stattfinden. Eine Stütze dafür ist die Nachvulkanisation d. h. die Vermehrung des gebundenen Schwefels beim Lagern von Kautschuk, wie sie der Verfasser an Hand von Versuchen feststellen konnte.

J. Jaques: Die Anwendung verschiedener Rohkautschuke für fabrikatorische Zwecke. (The Rubber Industry S 311—316.)

Der Verfasser schildert auf Grund seiner Erfahrungen den Wert der verschiedenen Kautschuksorten für die Zwecke der Fabrikation.

F. Frank: Der technische Gebrauch von **Plantagenkautschuk** und die Bedingungen, die bei der Herstellung des Rohkautschuks von Wichtigkeit für seine technische Verwendung sind, mit besonderer Berücksichtigung von Kickxia- (Funtumia) und Manihot-Kautschuk. (The Rubber Industry 8 317—326).

C. Chéneveau und **F. Heim: Die Dehnbarkeit von vulkanisiertem Kautschuk.** (The Rubber Industry S 327—335.)

Gesetze der Dehnbarkeit. — Bestimmung der unterschiedlichen spezifischen Eigenschaften der verschiedenen Kautschuksorten durch Versuche über ihre Dehnbarkeit. Die Verfasser stellten eine Formel auf, die die Verlängerung einer vulkanisierten Kautschukprobe unter der Wirkung einer Last angibt. Sie konnten durch Versuche nachweisen, daß diese Gleichung den allgemeinen mathematischen Ausdruck der Dehnungskurve darstellt. Aus dieser Gleichung leiten die Verfasser Definitionen für die im Kautschukhandel gebräuchlichen Ausdrücke wie Nerv, Kraft, Elastizität usw. ab, so daß es danach möglich ist die Eigenschaften eines Kautschuks zahlenmäßig anzugeben.

H. E. Potts: Die Oxydation des Schwefel mit Salpetersäure. (The Rubber Industry 8 336—343.)

Es war Absicht des Verfassers festzustellen, unter welchen Bedingungen Verluste bei der Oxydation von Schwefel mittels Salpetersäure auftreten, da diese Bestimmungsform in der Kautschukanalyse eine grosse Rolle spielt. Zunächst widmete er sich der gravimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure. Ist eine große Genauigkeit hierbei erforderlich, so empfiehlt es sich einen aliquoten Teil der erhaltenen Schwefelsäurelösung zu titrieren und nachdem man den angenäherten Gehalt bestimmt hat, einen Ueberschuß von ca. 2 ccm einer 10% Baryumchloridlösung zuzufügen. Die Baryumchloridlösung ist auf das Vierfache mit Wasser zu verdünnen, und die Füllung erfolgt in der Hitze. Nitrate müssen vollständig entfernt sein. In den meisten Fällen ist aber derartige Genauigkeit nicht erforderlich. Ferner unternahm der Verfasser Versuche um den Einfluß wechselnder Beträge von Chloriden auf die Sulfatfüllung zu ermitteln. Er fand, daß die Fehler für viele Fälle nicht in Betracht kommen. Wie schon Ruppin ausgesprochen hat, hängt die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmung davon ab, in welchem Grade die vorhandenen Fehler kompensiert werden. Bei der Kautschukanalyse kommen nun Nitrate sehr häufig vor und man kann durch diese die Fehler welche die Chloride verursachen kompensieren. Ein Verhältnis von 4 KCl : 1 KNO_3 gibt gute Resultate bei wechselnden Niederschlagsmengen. Folgende Bedingungen haben sich als die günstigsten erwiesen. 1 ccm HCl, Volumen 200 ccm 8 g KCl + 2 g KNO_3. Die Füllung erfolgt mit 10 ccm 10% $BaCl_2$. Ueber Nacht stehen lassen. Niederschlagsmenge ca 0.7 gr. Auch die volumetrische Sulfatbestimmung durch direkte Titration mit Baryumchlorid konnte der Verfasser für viele Fälle als befriedigend bezeichnen. Durch weitere Versuche wurde festgestellt, daß Schwefelsäure beim Eindampfen mit Salpetersäure auf dem Wasserbade nur sehr wenig flüchtig ist. Zum Schlusse unterzog H. E. Potts die Oxydation von reinem Schwefel mit Salpetersäure einer eingehenden Betrachtung. Bei Verwendung von rauchender Salpetersäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade traten große Verluste auf. Diese Verluste können vermieden werden, wenn man den Schwefel im geschlossenen Gefäß auf 100° erwärmt bis er verschwunden ist. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbad in Gegenwart eines Salzes eingedampft.

Schlag-Zugversuche mit Kautschuk und ein Vergleich mit Dehnungs- und Hysteresisprüfungen. (The Rubber Industry S. 344—350.)

Marckwald: „Sind unsere Kautschukplantagen lebensfähig?“ (Vortrag deutsche Landwirtschaftsgesellschaft.)

Redner weist zunächst auf die Bedeutung des Kautschuk-Plantagenbaus für die meisten unserer Kolonien, insbesondere für Ostafrika hin, in dem von 75000 Hektar urbargemachten Landes nicht weniger als 28000 Hektar mit etwa 23 Millionen Kautschukbäumen bestanden sind. Die Frage der Lebensfähigkeit der Plantagen glaubt er für die meisten Kolonien, wenn auch mit einer gewissen Reserve, bejahen zu sollen. Er geht dann auf Grund persönlicher in Ostafrika gemachter Erfahrungen auf die dortigen Verhältnisse ein; mit großer Schärfe kennzeichnet er die nicht selten verständnislose Anlage der dortigen Pflanzungen auf ungeeignetem und unbearbeitetem Boden. Er rügt die begangenen Unterlassungssünden, das Fehlen von Düngungsversuchen etc.; auch warnt er davor, daß unvorgebildete Leute mit unbegründeten Hoffnungen hinausgehen. „Nur gründliche Erfahrung, ernste und entbehrungsvolle Arbeit kann den Pflanzer“, meint er, „drüben vorwärts bringen und ihn in den Stand setzen, nutzbringende Arbeit für sich und das Vaterland zu leisten.“ Redner schildert in seinen weiteren Ausführungen dann die Fehler der beim ostafrikanischen Plantagenbau geübten Arbeitsweise, er tadelt die mangelnde Saatauswahl, die zu enge Pflanzweite und die unrichtige Pflanzzeit der Bäume; er spricht dann über die Bedeutung der geeigneten Zapfweise und des richtigen Koagulationsmittels für den Kautschuk. Ganz besonders tadelnswert erscheint ihm die Art des Trocknens des Kautschuks und der Nachbehandlung, insbesondere des Waschens desselben in der Kolonie, die in jedem Falle den Kautschuk schädige. Sie scheint ihm besonders bedenklich, da der Kautschuk äußerlich ein gutes Aussehen behält und daher jetzt relativ hoch bewertet wird; die Fehler zeigen sich erst nach einiger Zeit an der fertigen Ware und müssen zu einer Diskreditierung des Produktes führen. Im weiteren Verlauf seiner Ausführungen erklärt Redner es für eine zwingende Notwendigkeit, billigere und bessere Produkte einheitlicher Qualität zu schaffen, da sonst die Kautschukpflanzungen Deutsch-Ostafrikas rettungslos verloren seien. Er weist auf die große Bedeutung hin, die ein Fehlschlag auf diesem Gebiete für die Entwicklung unserer ganzen Kolonialwirtschaft haben muß. Die Verbilligung der Produkte muß eine wesentliche sein, da innerhalb vier Jahren die Weltproduktion des Kautschuks sich etwa verdoppeln wird, was naturgemäß einen erheblichen Preisrückgang bedeutet. Der Weltverbrauch wird dieser Produktionssteigerung nicht folgen können; derselbe ist, allen Erwartungen entgegen, im letzten Jahre von 76000 auf 74000 tons zurückgegangen. Redner tritt mit größtem Nachdruck für Schaffung einer Standardqualität ein, die allein eine richtige Bewertung für den ostafrikanischen Kautschuk schaffen kann, der heute wegen seiner wechselnden Aufbereitung weit unter seinem Werte bezahlt wird. Die Bildung einer deutschen Interessengemeinschaft und das Aufbringen von Mitteln zur schleunigen Lösung einer ganzen Reihe von Fragen sei erforderlich. Auch die Angelegenheit der Verwertung der bei der Pflanzung sich ergebenden Nebenprodukte müßte einer schnelleren Lösung zugeführt werden. Vortragender erwähnt, daß es ihm selbst und seinen Mitarbeitern gelungen sei, aus Kautschuksamen Oel zu gewinnen, das anscheinend zur Speisefettfabrikation geeignet sei. Er schließt seinen Vortrag, indem er seine Forderungen in einigen Leitsätzen zusammenfaßt, mit folgenden Worten: „Die kritische Lage, in der sich der Kautschuk-Plantagenbau Deutsch-Ostafrikas befindet, erfordert ein schnelles Ergreifen von Maßregeln, die geeignet sind, die Produktion in weitgehendem Maße zu verbilligen und ihre Qualität zu bessern, vor allem aber zwecks Schaffung einer Standardqualität eine Einigung der Pflanzer und Pflanzungsgesellschaften herbeizuführen.

I. Es ist notwendig, daß Pflanzer und Pflanzungsgesellschaften schnellstens zu einer einheitlichen, festgefügten Organisation sich zusammenschließen, der die Macht innewohnt, die als notwendig erkannten Maßregeln in die Wirklichkeit umzusetzen, und deren Leitung die hierfür erforderlichen Mittel zur Verfügung zu stellen sind.

II. Es ist wünschenswert, daß die Kaiserliche Staatsregierung beim Reichstage die Mittel beantragt, geeignete Beamte hinauszusenden, welche die Pflanzungsgesellschaften und die Pflanzer über die dem Kautschukplantagenbau drohenden Gefahren aufklären, sowie darin unterweisen, wie eine Gesundung der bestehenden Pflanzungen durchzuführen ist, wie Neupflanzungen anzulegen sind, sowie wie der Kautschuk zu beernten, aufzubereiten und zu versenden ist. Auch durch amtliche, unentgeltliche Verbreitung von Flugblättern, Schriften und Abbildungen soll die Aufklärungstätigkeit in umfangreichem Maße unterstützt werden.

III. Es ist wünschenswert, daß die Kaiserliche Staatsregierung beim Reichstage die Mittel beantragt, die erforderlich sind, die schnelle Durchführung der landwirtschaftlichen, botanischen, chemisch-technischen und kaufmännischen Fragen zu gestatten, die die Sicherung des Kautschukplantagenbaues Deutsch-Ostafrikas erfordert.

Die vorgetragenen Leitsätze II und III rechtfertigen sich unter dem Gesichtspunkte, daß die Lebensfähigkeit unserer Kautschukplantagen in erster Linie zwar die Pflanzer und Pflanzungsgesellschaften betrifft, die daher auch vornehmlich für die zu treffenden Maßnahmen heranzuziehen wären, daß sie in zweiter Linie aber auch eine nationale Frage ist, für die von der Allgemeinheit die nötigen Mittel mit Recht gefordert werden können, weil sie uns in unserer Industrie und damit auch für eine eventuell ernste Stunde unabhängig macht.“

Bücher-Besprechungen.

Laboratoriumsbuch für die anorganische Großindustrie. Von **Dr. C. v. Hohorst.** Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1911. — Preis Mk. 5.60.

Die in der von L. Max Wohlgemuth herausgegebenen Sammlung von „Laboratoriumsbüchern für die chemischen und verwandten Industrien“ erschienene Schrift enthält eine gute Zusammenstellung der in der anorganischen Großindustrie üblichen Analysenmethoden. Die Gliederung des Stoffes entspricht den in den einschlägigen Werken befolgten Einteilungsgrundsätzen. Es werden die Analysenmethoden für Brennstoffe und Kesselspeisewasser besprochen, denen Angaben über die Kontrolle der Fabrikation von Schwefelsäure, Sal-

petersäure, Salzsäure und Sulfat, Chlorkalk, Ammoniak und kaustischer Soda folgen. Das Kapitel über Kunstdüngerindustrie ist von Milan Rosenberg verfaßt. Mit Vorschriften für die Untersuchung der feuerfesten noch säurebeständigen Materialien, sowie verschiedenen Tabellen schließt das Laboratoriumsbuch, das bestens empfohlen werden kann. E. Berl.

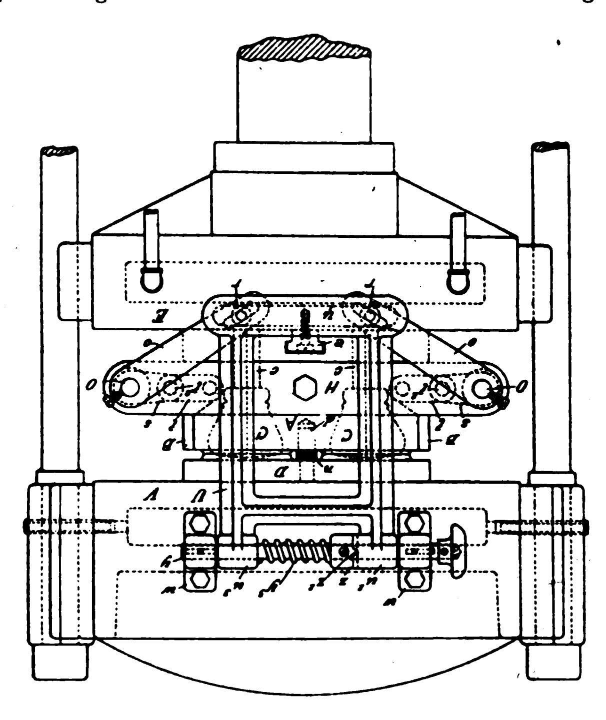
Die Chemie der Zellulose unter besonderer Berücksichtigung der Textil- und Zellstoffindustrien von Professor Dr. **Carl G. Schwalbe.** — Verlag von Gebrüder Bornträger in Berlin. — Erste Hälfte (1910), Preis Mk. 9.60, zweite Hälfte (1911), Mk. 14.80,

Autor hat sich die Aufgabe gestellt, vor allem das Tatsachen-Material über die Chemie der Zellulose — möglichst unter Hinweis auf die Originalliteratur — zu sammeln und übersichtlich zu gruppieren und so ein deutsches Lehrbuch der Zellulose-Chemie zu schaffen, das für wissenschaftlich arbeitende Chemiker, für die Angehörigen der Textilindustrie (soweit sich dieselbe mit der Verarbeitung der Pflanzenfaser befaßt), ferner für die in den Zellstoff-, Papier-, Sprengstoff-. Zelluloid- und Kunstseidefabriken Beschäftigten ein Bedürfnis war; in allen diesen, bisher vielfach noch auf empirischer Grundlage arbeitenden Industrien besteht das Bestreben wissenschaftlicher Vertiefung nach der chemischen Seite. An den Anfang des Buches ist als Typ die Baumwollzellulose gestellt, deren Schilderung auch über die Hälfte des Inhalts ausmacht; einerseits wird ihr Verhalten gegen chemische Reagentien ausführlich besprochen, andererseits werden ihre Abkömmlinge (Hydratzellulosen, Hydro-, Oxy- und Azidzellulosen, esterartige Verbindungen) abgehandelt, woran sich der Abbau der Zellulose, sowie Betrachtungen über die Konstitution derselben anschließen; die Vorstellungen über die Zellulose als Kolloid sind in einem weiteren Kapitel zusammengefaßt. — Die folgenden drei Abschnitte behandeln die in der Natur vorkommenden Zellstoffarten (die zusammengesetzten Zellulosen) zunächst nach ihrem Vorkommen, dann nach ihrer technischen Verarbeitung und endlich nach den aus den pflanzlichen Rohmaterialien abgeschiedenen Zellulosen; hiebei sind stets unterschieden Lignozellulosen und Pektozellulosen. Zu den Lignozellulosen gehören die Jutefaser, die zusammengesetzten Zellulosen der Gräser (Getreidestroh. Bambus, Esparto), die Nadel- und Laubhölzer, die Pflanzenmark- und die Samenschalenzellulosen; Pektozellulosen sind die Baumwolle, Kapok, Ramin, Flachs, Hanf, Manilahanf. — Ein weiterer ziemlich kurz gehaltener Abschnitt behandelt die Veredelung der aus pflanzlichen Rohmaterialien abgeschiedenen Zellulosen, der letzte Abschnitt endlich bringt eingehend die analytischen Methoden der Zellulosechemie (qualitative und quantitative Analyse), an deren Ausarbeitung der Verfasser selbst in hervorragender Weise mitgewirkt hat. In der sehr fleißigen Arbeit von Prof. Schwalbe ist eine Fülle von Material zusammengetragen und verarbeitet: es ist mit Freude zu begrüßen, daß neben dem bekannten englischen Buche von Cross und Bevan nun ein bis zur Neuzeit fortgeführtes wissenschaftliches deutsches Werk für die Zellulose-Chemie vorliegt. -s.

Patent-Bericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 242486 vom 1. 6. 1910. Maurice Carlton Clark in La Crosse (Wisc., V. St. A.). Presse zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen. Auf der Preßplatte *E* einer hydraulischen Presse sind neben dem mittleren Preßformteil *A* die seitlichen Formteile *B* angeordnet, die verschoben werden können, so daß sie mit dem feststehenden Formteil zur Anlage gelangen. Die Vorder- und Hinterflächen des Teiles *A* sind in der Längsrichtung genutet. In den Nuten sind zwei Führungsstangen *H* befestigt, welche in entsprechende Nuten der seitlichen Formteile *B* eingreifen und diese führen. Ueber den Teilen *A* und *B* sitzt die Sohlenformplatte *D*. Dieselbe ist mit Führungszapfen *d* versehen, welche von Schraubenfedern *n* umgeben sind, die die Platte gewöhnlich von den Preßformteilen *A* und *B* abhalten. Zwischen diesen und der Sohlenplatte *D* sitzen die Kernstücke *C*, welche durch Ansätze *c* in der richtigen Stellung innerhalb der Preßformteile gehalten werden. An den Enden der Führungsstangen *H* sind zwei Stangen *O* drehbar gelagert, welche an den vorderen Enden Arme *o* tragen. An den äußeren Enden dieser sitzen in der Längsrichtung der Arme *o* verstellbare Kurbelzapfen mit Rollen *r*. Zwischen den Enden der Führungsstangen *H* sind an den Stangen *O* vier Hebel *s* befestigt. An den äußeren Enden der Formteile *B* sind vier Glieder *t* angelenkt, welche mit den Enden der Hebel *s* durch Zapfen t^a gelenkig verbunden sind. Die Hebel *s* und die Glieder *t* bilden Kniehebel, welche durch die Umdrehung der Stangen *O* gebeugt oder gestreckt werden. Wenn die Arme *o* angehoben werden, so werden die seitlichen Formteile außer Berührung mit dem feststehenden Formteil *A* gezogen. Werden die Arme *o* niedergeführt, so werden die seitlichen Formteile gegen den mittleren Teil *A* angedrückt, die Formen also geschlossen. Die Vorrichtung zur Bewegung der Kurbelarme *o* besteht aus einem Rahmen *U*, welcher an der oberen Preßplatte befestigt und unten mit einer horizontalen Nut *u* versehen ist, in welcher die Rollen *r* laufen. Der Rahmen *U* ist zweckmäßigerweise an der Kopfplatte *V* so aufgehängt, daß er von der Stirnseite der Platte *E* nach auswärts geschwungen und die Form von der Presse weggenommen werden kann. Bei dieser Stellung des Rahmens *U* werden die Formen mit den roh vorgearbeiteten Kautschukgegenständen, z. B. Gummischuhen, gefüllt, und dann wird der Rahmen *U* nach oben in die in der Abbildung gezeigte Stellung gedreht. Wenn nunmehr die Presse angelassen wird, so bewegt sich die Platte *E* mit der Preßform nach oben. Hierbei werden die Arme *o* infolge des Eingriffes der Rollen *r* mit der Nut *u* nach unten gedreht,



da sich die Rollen *r* voneinander weg bewegen. Dadurch werden die seitlichen Formteile *B* nach innen bewegt, gleichzeitig kommt die Kopfplatte *D* mit der oberen Preßplatte *V* in Berührung, wodurch sie auf die Oberseite der Hauptformteile niedergedrückt wird. Dadurch werden die Kerne *C* festaufgesetzt und der Zwischenraum zur Ausbildung der Schuhwandungen zwischen Kern und Preßformen gebildet. Nachdem die Schuhe richtig vulkanisiert sind, wird die Preßform abgekühlt. Sie kann nunmehr durch bloße Bewegungsumkehr der Platte *E* geöffnet werden. Diese Einrichtung ist ohne wesentliche Abänderungen an jeder beliebigen Vulkanisierpresse anzubringen. H.

D. R.-Patent Nr. 243248 vom 20. 4. 1911. Conrad Beyer in Köln-Bayenthal. Verfahren zur Erhaltung der Elastizität von Gummiwaren. Vorliegende Erfindung bezweckt, den Gummi geschmeidig zu erhalten und widerstandsfähiger zu machen, denn es ist gefunden worden, daß Terpineol, auf den Gummi gebracht, diesen vor dem Hart- und Brüchigwerden bewahrt, indem es ihn fest und elastisch erhält. Die besten Resultate werden erzielt, wenn man eine Emulsion von Terpineol mit Wasser darstellt und damit den Gummi einreibt; am brauchbarsten ist eine Emulsion, die 3 bis 5 Prozent Terpineol enthält. Da die Emulsion beim Stehen sich entmischt, so macht man bindende Zusätze, wie Traganth, Gummi arabicum, wasserlösliches Oel o. dgl. Natürlich können auch Mischungen von Terpineol mit anderen die Elastizität des Gummis erhaltenden Substanzen vorgenommen werden. K,

Oesterreichisches Patent Nr. 51094. Felix Meyer in Aachen. Verfahren zur Hertellung einer teigartigen, formbaren Masse. Eine Mischung von Aethylzellulose mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln wird in Lösung gebracht und sodann durch Zusatz einer mit dem Lösungsmittel mischbaren Fällungsflüssigkeit wieder ausgeschieden. Eventuell bringt man die Fällungs- mit den Lösemitteln gleichzeitig zur Anwendung. Zwecks Herstellung von geformten Gegenständen, Ueberzügen oder sonstigen Erzeugnissen wird die gefällte, teigartige Masse, gegebenenfalls nach Zusatz von Farb- und Füllstoffen beliebiger Herkunft, in Formen gepreßt oder auf eine Unterlage aufgewalzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 51910. Dr. Waldemar Merckens und Haigasun B. Manissadjan in Basel (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von unentflammbaren plastischen Massen. Zelluloseester, die verschiedenartige Säureradikale enthalten, werden mit Phenolestern vermischt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52115. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin (Deutschland). Verfahren zur Herstellung von zelluloseartigen Massen. In Azeton oder Essigäther oder einem Gemisch von Essigäther und wenig Alkohol lösliche Azetylzellulose wird mit Gemischen von Flüssigkeiten, die in Mischung miteinander Lösungsmittel, einzelne aber keine Lösungsmittel für die angewandte Azetylzellulose sind, mit Kampferersatzmitteln behandelt. K.

Berichtigung. In Nr. 1 dieser Zeitschrift, Jahrgang 2 (1912), ist auf Seite 20, rechte Spalte, Zeile 9 von oben statt Generaldirektor zu lesen: Direktor und Vorstandsmitglied. — Die Leiter der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken, welche das Kupferoxydammoniak-Verfahren für Herstellung von Kunstseide zu so hoher Ausbildung und Blüte gebracht haben, sind die drei Herren: Prof. Dr. E. Bronnert, Kommerzienrat Dr. M. Fremery und Ingenieur J. Urban.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

10a. S. 29518. Verfahren der Verwertung kleinstückiger holziger Fabrikationsabfälle (Oeltrester, Erdnußschalen, Sägespänen usw.) durch Erzeugung einer Holzkohlenmasse und gleichzeitige Ausnutzung der Abgase für Heizzwecke. — Société Anonyme Huilerie & Savonnerie de Lurian, Salon (Bouches-du-Rhone), Frankr. — 24. VII. 09.

12i. S. 33746. Verfahren zur kontinuierlichen Darstellung von Salpetersäure aus Alkalinitrat und Schwefelsäure. — Saccharin-Fabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen. — 2. V. 11.

12i. Z. 7426. Verfahren zur Denitrierung von Abfallsäuren beliebiger Herkunft. — Dr. Victor Zelasko, Charlottenburg, — 19. VII. 11.

12i. E. 16967. Verfahren zur Erzeugung reiner Nitrite aus nitrosen, luft- oder sauerstoffhaltigen Gasen und Alkalien oder alkalisch wirkenden Mitteln. — Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin, — 17. V. 11.

12o. Sch. 36144. Verfahren zur Darstellung von alkohollöslichen Acetaten der Zellulose. — Dr. Carl G. Schwalbe. Darmstadt. — 20. VII. 10.

12o. H. 54442. Herstellung von Isopren. — Arthur Heinemann in London. — 6. VI. 11.

22g. G. 35042. Darstellung zäher, fadenziehender, klebriger Massen aus Harzen oder harzartigen Produkten für die Asphaltindustrie. — J. Göpper und Dr. O. Geiger in Obertürkheim. — 6. IX. 11.

22h. B. 64524. Ersatzprodukte für Oellacke. — Bayerische Aktien-Gesellschaft für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate. Heufeld, O. Bay. — 18. IX. 11.

22h. W. 37359. Verfahren zur Erzeugung schnell trocknender Massen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. — Kaspar Winkler, Zürich. — 27. VIII. 10.

23b. T. 15604. Aufarbeitung des bei der Petroleumraffination entstehenden Säureteers. — De Bataafsche Petroleum-Maatschappy in Haag. — 1. X. 10.

28b. A. 20902. Maschine zum Ausstanzen von Leder- oder ähnlichen Stoffstücken von beliebiger Form, bei der die ausgestanzten Leder- oder Stoffstücke von einem hohl ausgebildeten Stanzmesser und einer an letzteres angeschlossenen Hülse aufgenommen werden. — Jakob Abel, Rohrbach b. St. Ingbert. — 15. VII. 11.

29b. C. 20522. Verfahren zur Herstellung von Kunstseide und anderen Gebilden; Zus. z. Anm. C. 19868. — Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul b. Dresden. — 24. III. 11.

38h. P. 26939. Verfahren zum Färben von Holzstämmen mittels Durchpressens von Flüssigkeit von der Hirnfläche des Stammes her. — Josef Pfister, Kassa, Ung. — 3. III. 10.

38h. R. 33705. Verfahren zum Konservieren und Schwerentflammbarmachen von Holz. — Grubenholzimprägnierung, G. m. b. H., Berlin. — 29. VII. 11.

39b. C. 20257. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten; Zus. z. Anm. C. 19353. — Chemische Fabrik Flörsheim a. M. — 6. VIII. 10.

Erteilungen:

12o. 244602. Verfahren zur Herstellung von Essigsäureanhydrid. — Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin. — 20. X. 09.

12o. 244786. Verfahren zur Darstellung eines Esters aus Montanwachs. — Ernst Schliemann's Export-Ceresin-Fabrik G. m. b. H., Hamburg. — 5. X. 11.

28a. 244566. Härten und Wasserdichtmachen tierischer Hautblößen. — Carl Hartmann in Berlin. — 7. IX. 10.

29a. 244375. Spinnmaschine für künstliche Fäden, bei der die Fäden nach Durchlaufen des Fällbades in Kreuzwicklung auf einen Haspel auflaufen. — Dr. Emil Elsaesser. Langerfeld. Westf. — 19. XI. 10.

29b. 244510. Verfahren zur Gewinnung von Kunstseide, Films oder dgl. Produkten mittels einer ammoniakalischen Kupferoxyd-Zelluloselösung. — Godefroid Ditzler, Verviers, Belg. — 25. I. 11. Priorität aus der Anmeldung in Belgien vom 21. IV. 10 anerkannt.

38h. 244659. Verfahren zum Imprägnieren von Langholz. — Samuel Haltenberger, Budapest u. Ernst Berdenich, Püspökladany, Ungarn — 14. X. 10.

39a. 244784. Maschine zum Zerkleinern von vulkanisiertem Gummi, bei der das gemahlene Gut durch Luftstrom gesichtet wird. — W. Müller, Elberfeld. — 25. IX. 10.

39b. 244712. Verfahren zur Reinigung von Kautschuk. — Henry Pierre Charles Georges Debauge, Paris. — 1. VI. 11.

39b. 244470. Verfahren zur Herstellung von Gummifermenten aus dem Milchsaft von Gummipflanzen. — William Marshall Callender, Beauregard, Guernsey. — 10. III. 11.

Gebrauchsmuster:

8h. 495105. Platte aus gewöhnlichem oder Korklinoleum, deren obere umlaufende Kante gebrochen ist. — Delmenhorster Linoleum-Fabrik, Delmenhorst. — 9. I. 12.

9. 494609. Allseitig verstellbarer Material-Abteil-Mechanismus an automatischen Bohr- und Stopfmaschinen. — Schmöllner Celluloid-Waren-Fabrik Otto Schubert & Co., Schmölln. — 12. XII. 11.

55f. 495169. Packpapier (Packzellulose) aus Natronmzellulose mit Textilfasern. — Wilhelm Hartmann in Berlin. — 29. XII. 11.

64a. 494814. Untersatz aus Gummischwamm. — Aktien.-Ges. Metzeler & Co. in München. — 10. I. 12.

Oesterreich.

Aufgebote.

22b. A. 3070/11. A. Patrná a syn, in Jaromer (Böhmen). — Verfahren zur Dekorierung von Holzgegenständen mit plastischen Verzierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu dekorierende Holzfläche mit Benzin reinigt, nach dem Trocknen innerhalb der Konturen des herzustellenden Bildes eine plastische Masse aufträgt, welche aus Glasemail, Damarlack und Terpentinöl besteht, sodann dieselbe bedruckt, event. bemalt und lackiert. — 5. IV. 11.

22d. A. 3589/11. Professor Bela Szányi in Budapest. — Unentzündliches und nicht explodierendes Lösungsmittel für eingetrocknete Oelfarben- und Lackanstriche, bestehend aus einem Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen und Pentachloräthan oder mindestens zweier dieser Stoffe, dem Paraffin zugeführt ist und zwar in einer Menge, daß sich auf der Oberfläche der Lösung nach dem Auftragen derselben auf eine mit Oelfarbe oder Lack bestrichene Fläche eine die Verflüchtigung hindernde, dünne Paraffinschicht bildet. — 22. IV. 11.

22d. Louis Eck in Obernkirchen und Hans Klahn in Schötmer. — Herstellung einer polierfähigen Fläche auf minderwertiger Holzunterlage, insbesondere Kiefern- und Tannenholz, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage zweimal mit derselben Grundfarbe aus Lithopone und Ocker überzogen wird, wobei der Farbkörper bei dem ersten Anstrich mit einer schwachen Schellacklösung in Spiritus, bei dem nach dem Trocknen und Abschleifen desselben erfolgten zweiten Anstrich in einem den ersten Grund nicht mehr angreifenden Mittel (z. B. in einer Lösung von Harzen in Leinölfirnis und Terpentinöl) angerieben wird. — 8. III. 11.

22e. A. 3703/11. Hermann Schimmel in Berlin. — Verfahren zum Fertigmachen von Leim, dadurch daß derselbe durch einen und denselben im Kreislauf sich bewegenden Luftstrom, der abwechselnd Leimentfeuchtungs- und Luftregenerierungsstellen bestreicht, aus dem gelatinösen in den festen Zustand übergeführt wird. — 26. IV. 11 (31. V. 10).

28a. A. 738/11. F. J. Schlageter in Regensburg. — Maschine zum Mustern und Walzen von Leder mit einer auf einem ebenen Druckwiederlager sich abwälzenden, von einem Wagen getragenen Preßwalze, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lederpreßbahn über den wirksamen Teil der Preßwalze und über am Walzenwagen gelagerte Rollen geführt und mit ihren beiden Enden am Maschinengestell nachweisbar befestigt ist. — 25. I. 11 (27. I. 10).

29a. A. 6552/11. Glasfabriken und Raffinerien Josef Inwald A.-G. in Wien. — Glasspule zum Aufwinden von Kunstseide, dadurch gekennzeichnet, daß der in bekannter Weise als Hohlzylinder hergestellte Glaskörper an seinen beiden Enden dicht geschlossen ist. — 28. VII. 11.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. März 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 6

Die Fabrikation des Kunstleders (Pegamoid).

Von Ingenieur Gustav Durst, Konstanz.

Der Patentliteratur nach ist eine ganz beträchtliche Anzahl Verfahren bekannt, um Ledrersatzmittel herzustellen; von diesen zahlreichen Verfahren werden jedoch nur sehr wenige in der Praxis ausgeübt, ein großer Teil der angemeldeten Patente ist absolut wertlos (ich verweise auf eine Zusammenstellung von Dr. O. Kausch der einschlägigen Patente im Jahrgang 1911 der Kunststoffe; ferner verweise ich auf den Aufsatz von Steinitzer, Kunststoffe 1912 Heft 1, „Streifzüge durch die Industrie plastischer Massen“: eine ganz analoge Kritik wie die dort an den Patenten plastischer Massen geübte ist auch bei den Patenten betreffend Kunstleder angebracht). — Von den in der Praxis ausgeübten Verfahren gibt nur das Verfahren, welches Zelluloid als Hauptmaterial verwendet, Produkte, die echtem Leder in bezug auf Schönheit etc. nahekommen, respektive dasselbe in mancher Hinsicht übertreffen. Von anderen praktisch in großem Maßstabe verwendeten Verfahren ist zunächst Ledertuch zu erwähnen, das durch Verwendung des viel billigeren Leinölfirnis als Hauptmaterial zu weit billigeren Preisen am Markt ist. Richtig erzeugtes Ledertuch besitzt eine ganz hervorragende Haltbarkeit, es läßt sich nähen, ist schmiegsam ohne zu brechen, und kommt in dieser Hinsicht dem Pegamoid nahe, ist schlecht gearbeitetem Pegamoid sogar überlegen. Hingegen steht es im Aussehen vollständig zurück, es ist wohl matt und glänzend in jeder Farbe und Närbung, einseitig und beidseitig gestrichen zu bringen, doch ist die Närbung vollständig ausdruckslos, verschwommen, und eine Imitation von echtem Leder in tieferer Närbung daher unmöglich. Es ist dies leicht erklärlich, da das Zelluloid einer Form bei hohem Druck und entsprechender Temperatur sich genau anpaßt und beim Erkalten die erhaltene Form genau beibehält, während Linoxyn keine derartige Formgebung ermöglicht. — Ledertuch wird in größtem Maßstabe fabriziert, kann aber inbezug auf Schönheit des Aussehens mit Pegamoid nicht konkurrieren.

Weiters sind im Handel Ledrersatzstoffe aus Kautschuk; dieselben besitzen gleichfalls große Geschmeidigkeit und Haltbarkeit, doch ist auch hier das Aussehen gegenüber der schönen Närbung und dem, den Pegamoid eigentümlichen Glanz minderwertig, während das Hauptmaterial Kautschuk hier wieder ziemlich hoch im Preise steht.

So versteht man denn unter Kunstleder gewöhnlich einen Ledrersatz, dessen Deckschicht wesentlich aus Zelluloid zusammengesetzt ist; dieses Produkt kommt unter den verschiedensten Namen, z. B. Pegamoid, Dermatoid, Glorid, Granitol, Pluviusin, Grabiol etc. in den Handel. — Es stellt linksseitig betrachtet ein gefärbtes Baumwollgewebe verschiedener Dicke vor, rechtsseitig in gewöhnlicher Ausführung ein schönes, meist hochglänzendes, tief-vollständig lederähnlich genärbtes Produkt; zu erkennen ist es für den Laien leicht an dem Geruch, der bei frischer Ware oft den Kampfergeruch des Zelluloids erkennen läßt, während ältere Ware einen leicht ranzigen Geruch von dem bei der Fabrikation verwendeten Rizinusöl herrührend aufweist; chemisch ist das Zelluloid durch seine leichte Brennbarkeit, sowie durch Löslichkeit in Azeton etc. meist genügend charakterisiert.

Nun zur Fabrikation selbst. Dieselbe zerfällt in die Vorbereitung des Gewebes und weiterhin in das Bestreichen der Ware, wobei die Zusammensetzung der Massen, die Kontrolle und Herstellung derselben, das Streichen und Trocknen, sowie Närben der fertigen Ware nebst den verwendeten maschinellen Einrichtungen separat zu besprechen sein werden.

Die verwendeten Gewebe schwanken in der Einstellung ganz außerordentlich entsprechend den verschiedenen Verwendungszwecken; die leichteste Ware für leichte Lackierungen an Galanterie-Artikeln und schwere Waren, die zu Schuh- und Sattler-Arbeiten dienen sollen, müssen ganz verschieden sein. Um ein Bild zu geben sei bemerkt, daß eine ganz leichte Ware z. B. die Einstellung 19/17 36/42 besitzt, während schwere Waren z. B. die Einstellung 22/20 24/2/24 besitzen. (Hiebei bedeuten die ersten beiden Ziffern die Fadenzahl in Kette/Schuß, die folgenden die Garnnummern in in Kette/Schuß auf 1/4“). Erwähnt sei, daß insbesondere bei den schwereren Geweben die Bindung eine sehr verschiedene ist; verschiedene Bindungen sonst vollständig gleich eingestellter Gewebe geben verschiedene

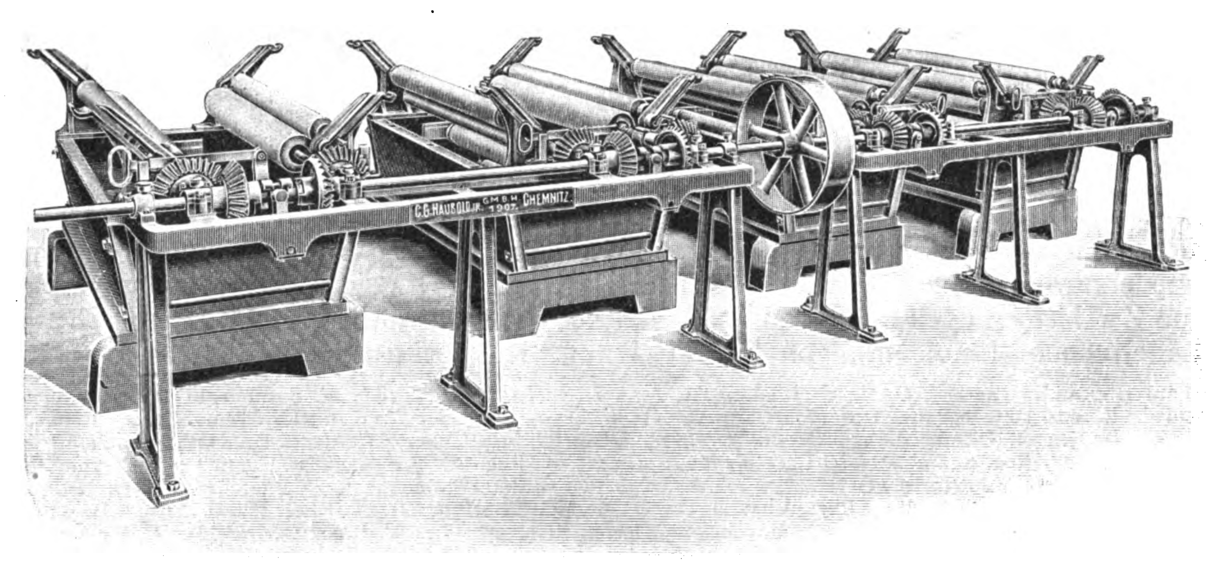


Fig. 1. Jigger von C. G. Haubold jr. Chemnitz. (4 Stück zusammengebaut.)

meist bei Kochhitze. Hierauf wird wieder gründlich gespült. Sämtliche Operationen werden am Jigger ev. in verschiedenen Kästen hintereinander vorgenommen.

Nun folgt das Trocknen der Ware; das Wasser wird zunächst mechanisch so weit als möglich entfernt; hiezu dienen Auspressmaschinen wie Figur 2 zeigt. Dieselben bestehen aus 2 Walzen mit Gummibezug, die durch Doppelhebel mit Gewichtsbelastung gegeneinander gepreßt werden; vor dem Eintritt der Ware in die Walzen ist meist ein Kupferrohr mit kleinen Oeffnungen angebracht, das Wasser über die ganze Breite spritzt und so nochmals ein gründliches Auswaschen bewirkt. Der Warenlauf führt zunächst über eine Reihe von Spannleisten um ein faltenfreies Arbeiten zu erzielen, dann zwischen den beiden Quetschwalzen durch, hierauf wird die Ware dnrch eine Abfachvorrichtung automatisch in Falten gelegt oder auf Holzhülsen aufgerollt.

Von der Paddingmaschine kommt die Ware zur Zylindertrockenmaschine Fig. 3, die aus einer größeren Zahl stehend, d. h. übereinander (wie Figur) oder liegend, d. h. nebeneinander angebrachter Kupfer- oder Stahltrommeln bestehen, welche mit Dampf geheizt sind; jede Trommel wird durch Zahnräder angetrieben, die Zylinder schaffen die Ware selbstätig vor. Die liegenden Maschinen arbeiten etwas rationeller, benötigen jedoch mehr Raum. Ein Nachteil der Zylindertrockenmaschinen ist der, daß Waren, die schlecht ausgewaschen sind, leicht hart werden, was für die Kunstlederfabrikation sehr unvorteilhaft ist, andrerseits durch das Färben nnd Trocknen ein beträchtlicher Breiteneinsprung entsteht; vermieden wird dies bei den Spannrahmentrockenmaschinen, bei denen die breitgespannte Ware durch heiße Luft getrocknet wird. Die gefärbte Ware wird nun zunächst durch einen Rollkalander (Fig. 4 zeigt einen Roll- und Friktionskalander) genommen, um genügende Glätte der Ware

Haltbarkeit der aufgetragenen Zelluloidschichte. Es hängt also die Qualität der fertigen Ware sehr wesentlich von der verwendeten Rohware ab und mußte daher dieses sonst ferner liegende Gebiet hier wenigstens gestreift werden.

Die Rohware muß nun gefärbt werden und zwar möglichst nahe dem Farbton, den das fertige Produkt zeigen soll; ein Durchscheinen der Farbe des Gewebes durch die Auftragsschichte tritt zwar nicht ein, doch verlangt das Aussehen der fertigen Ware, daß die Rückseite mit der Vorderseite übereinstimmt oder harmoniert. Da das Gewebe durch die Auftragschichte gegen Licht und Feuchtigkeit vollständig geschützt ist, brauchen an die Färbungen keinerlei Echtheitsansprüche gestellt zu werden und können die einfach zu handhabenden substantiven Farbstoffe Verwendung finden, eventuell bei sehr lebhaften Nuancen mit basischen Farbstoffen übersetzt. Die Färberei wird meist am Jigger vorgenommen, nur die leichten Waren können im Kocher ausgekocht und wenn nötig im Strang vorgebleicht werden (nur für sehr helle oder lebhafte Farben nötig), schwere Waren werden gewöhnlich vollständig am Jigger gearbeitet und soll diese Manipulation, da für sämtliche Kunstledersorten nötig, ausführlicher beschrieben werden.

Figur 1 stellt ein System derartiger Jigger vor, von denen gewöhnlich mehrere zusammengebaut werden; es hat dies den Vorteil, daß man in irgend einem Kasten auskochen, bleichen, spulen, färben etc. kann und immer in der Lage ist mit der Ware direkt in den nächsten Kasten hinüberzufahren. Stark geschlichtete Ware wird am Abend durch eine Diastaphorlösung oder eine schwache Säurelösung passiert, über Nacht liegen gelassen, wodurch die Stärke gelöst wird und sich nun am nächsten Tage leicht auswaschen läßt, hierauf wird die Ware am Jigger gründlich mit Soda ausgekocht; es läuft hiebei die Ware durch die Flotte von einem Baum zum andern (im Kasten sind, in der Zeichnung nicht sichtbar, entsprechende Leitrollen angebracht) und kann jeder Baum durch eine Klauen- oder Friktionskupplung von der Hauptwelle angetrieben, oder durch verschiedene Bremsvorrichtungen gebremst werden um einen gleichmäßigen Gang der Ware zu erzielen. Auf diesen Maschinen erhält die Ware in jeder Lösung (Flotte genannt) eine entsprechende Anzahl Passagen (meist 8—12). Nach dem Auskochen folgt ein Spülen (eventuell Bleichen mit Chlorkalk und nachfolgendem Absäuren mit Salzsäure, wobei nach jeder Manipulation gründlich gewaschen wird) und hierauf das Färben mit substantiven Farbstoffen und den gebräuchlichen Zusätzen an Soda und Salz (Kochsalz oder Glaubersalz)

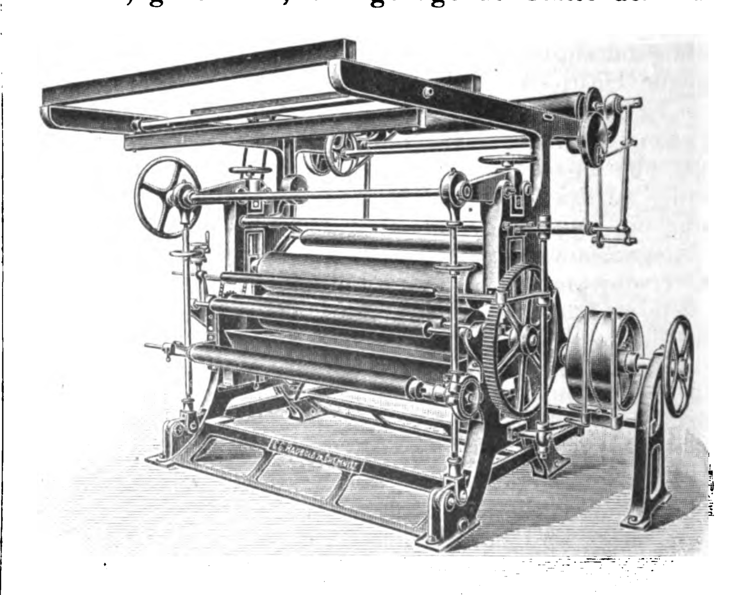


Fig. 2. Auspreßmaschine von C. G. Haubold jr.

für das folgende Streichen zu erzielen. Der Rollkalander besteht aus 2 Papierwalzen zwischen welchen eine heizbare Stahlwalze angeordnet ist; sämtliche Walzen laufen mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit, es wird die Ware also nur glatt gepreßt. Beim Aufwickeln ist noch zu beachten, daß die Ware kantengleich aufgerollt wird, da dies für das folgende Streichen sehr wichtig ist, eventuell muß auf einer Aufbäummaschine umgerollt werden. Nach diesen Manipulationen liegt die Ware auf Holzhülsen kantengleich aufgewickelt, glatt kalandriert gefärbt vor und ist zum folgenden Streichen vorbereitet.

Bevor ich nun zur Besprechung der Herstellung und des Auftrages der Massen übergehe, ist eine Uebersicht über Zusammensetzung und Rohmateralien erforderlich, an die sich zwanglos die Besprechung der nötigen Laboratoriumsuntersuchungen anschließt.

Der Massenrückstand, der auf der fertigen Ware als Ueberzug zurückbleibt, besteht aus Zelluloid, Mineralfarbe und Rizinusöl. Die Funktion der einzelnen Bestandteile ist folgende: Das Zelluloid gibt dem Ueberzug die nötige Härte und Elastizität und auch die nötige Verbindung mit dem Gewebe, das Rizinusöl gibt die Weichheit und Geschmeidigkeit, die Mineralfarben bedingen die Färbung und dienen auch, da sie meist das billigste Material der Mischung vorstellen, zur Verbilligung der Materialkosten. Eigentümlich ist, daß sämtliche Bestandteile die Qualitäten der anderen beeinträchtigen; es gilt dies insbesondere von Rizinusöl und Mineralfarbe gegenüber Zelluloid; durch zu großen Zusatz von Rizinusöl und Farbe wird die Schichte zu weich, kann durch den Fingernagel geritzt werden, verliert an Haltbarkeit; beim mehrfachen Zusammenfalten brechen die Bugstellen auf etc. etc. Es ist daher genaues Einhalten bestimmter Mischungsverhältnisse nötig, was jedoch durch kaufmännische Rücksichten noch schwerer wird, da das Mittel viel Zelluloid zu nehmen — abgesehen davon, daß die Ware zu hart („blechig") im Griff würde — große Kosten verursacht; denn das Zelluloid hat einen hohen Einstandspreis und benötigt noch beträchtliche Mengen teurer

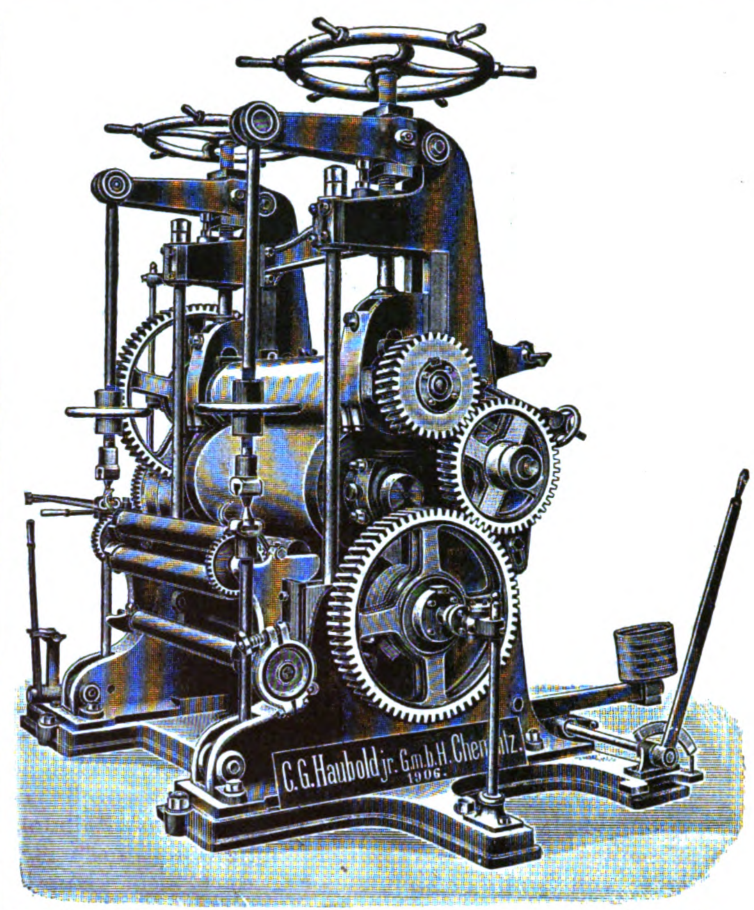


Fig. 4. Roll- und Friktionskalander v. C. G. Haubold jr., Chemnitz.

Lösungsmittel, die nur unter weiteren Aufwendungen bei ganz modernen Anlagen zum Teil rückgewonnen werden können.

Da der Auftrag des Ueberzugs, wie später ausgeführt wird, in mehreren Schichten erfolgt, ist es möglich, die Zusammensetzung desselben verschieden zu gestalten; man unterscheidet hauptsächlich zwischen Farbstrichen, die sämtliche Bestandteile enthalten, und Klarstrichen, die nur Zelluloid — manchmal mit geringen Oelzusätzen — doch immer ohne Mineralfarbe enthalten. Aus der Charakteristik der Bestandteile ergibt sich von selbst, daß diese Klarstriche härter und elastischer sein werden als die Farbstriche: man wird dieselben daher an die mechanischen Einwirkungen am meisten ausgesetzte Oberfläche bringen, ev. auch zur besseren Verbindung des Auftrags mit dem Gewebe verwenden. — Das ursprüngliche Verfahren verwendete tatsächlich zweierlei Massen, Farb- und Klarmassen (aus später zu besprechenden Gründen in verschiedenen Konzentrationen in Lösung), von denen die Farbmassen dem Gewebe anliegen, während die Klarmassen den Schutz gegen außen bilden.

Das Rohmaterial Zelluloid kann aus Rohzelluloid bestehen. Falls eine eigene Nitrieranlage vorhanden ist, wird jedoch die gut getrocknete Nitrozellulose gelöst und hierauf erst der nötige Kamp-

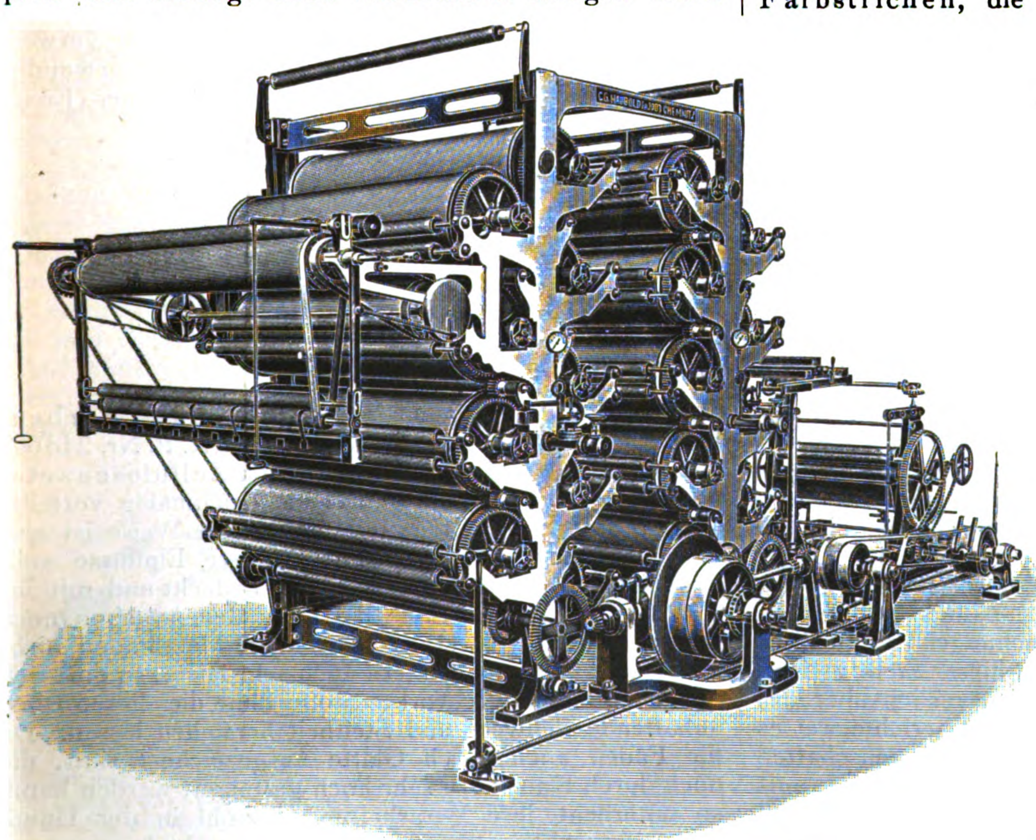


Fig. 3. Zylindertrockenmaschine von C. G. Haubold jr.

fer oder Ersatzprodukte für denselben zugesetzt. Die Nitrieranlage, insbesondere die nötigen Trockenanlagen, deren Beschreibung über den Rahmen dieses Artikels hinausgehen würden, müssen der Explosionsgefahr halber von der übrigen Fabrikation räumlich vollständig separiert sein und wird die trockene Nitrozellulose den weiterhin beschriebenen Auflösegefäßen in verschlossenen zylindrischen Blechgefäßen zugeführt. Da sich die Kunstlederfabrikation jedoch, wie die beschriebene Färbereieinrichtung ebenso wie die folgende Beschreibung der Spezialmaschinen zeigt, mehr an textilchemische Betriebe als an die eigentliche Nitrozellulosefabrikation anschließt, so besitzt ein großer Teil der Betriebe keine eigene Nitrieranlage und ist auf den Kauf des Zelluloids angewiesen; hier gibt nun wieder wie so oft in der Technik, nicht das geeignetere bessere Produkt, sondern die Tendenz, alle Abfälle auszunützen, den Ausschlag, und es werden dem wesentlich bessere Ware gebenden Rohzelluloid die billigeren mindere Ware ergebenden Zelluloidabfälle vorgezogen. Zelluloidabfälle werden bei den verschiedenen Verarbeitungsweisen des Zelluloids als Drehspäne, Stanzabfälle etc. erhalten und sind naturgemäß durch Staub und Schmutz verunreinigt; oft kommen auch in Zersetzung befindliche Abfälle vor und ist es die erste Aufgabe des Laboratoriums, die eingehenden Proben und Lieferungen auf Stabilität zu untersuchen, da in Zersetzung befindliches Zelluloid bei dem später vorgenommenen Trockenprozeß zur Selbstentzündung Anlaß geben kann. Das Zelluloid muß bei ca. 100° C. (Wasserbadtemperatur) durch eine Stunde vollständig stabil bleiben, darf also keinerlei Nitrose-Dämpfe entwickeln, die durch Blaufärbung von Jodkaliumstärke-Kleisterpapier nachgewiesen werden. Weiters ist nun die Laboratoriumskontrolle des Zelluloids zu erledigen; wichtig ist die Löslichkeit, welche von dem Nitrierungsgrade der Nitrozellulose abhängt; je leichter löslich das Zelluloid ist, um so geeigneter ist es. Zur Bestimmung werden ca. 1 g Zelluloid in 100 cc 10% Azetonspiritus gelöst und 25 cc hievon zur Trockne eingedampft und gewogen.

Weiters wird eine direkte Trockenbestimmung der Zelluloidabfälle im Wassertrockenkasten bis zur Gewichtskonstanz ausgeführt und läßt dieselbe einen Schluß auf die enthaltene Menge Kampher und Nitrozellulose zu. Endlich ist zu berücksichtigen, daß die Zelluloidspäne bereits für ihren Verwendungszweck gefärbt waren und oft beträchtliche Mengen Mineralfarben oder Füllstoffe enthalten. Zur Kontrolle wird eine Aschenbestimmung vorgenommen: das Zelluloid wird in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel mit aschenfreiem geschmolzenen Paraffin versetzt (um ein Verpuffen zu verhindern) und hierauf verascht. Dieser Gehalt an Mineralstoffen sowie die sonstigen mechanischen Verunreinigungen sind die Hauptgründe für die Minderwertigkeit der Zelluloidabfälle. Viel Mineralfarben enthaltende Zelluloidabfälle wie z. B. die von der Fabrikation roter Korallen stammenden, sind minderwertiger als die braunen transparenten der Schildpattimitationen, die sehr wenig Asche enthalten; am geschätztesten sind vollkommen durchsichtige filmartige Abfälle. Die Zelluloidabfälle werden nach Qualitäten sortiert in Säcken angeliefert, und müssen meist gewaschen werden (die Menge der Verunreinigungen sieht man beim Auflösen in Azetonspiritus). Dies geschieht in offenen Holzbottichen mit warmem Wasser, der Holzbottich besitzt einen inneren Siebboden; man läßt nun die gewaschenen Abfälle gründlich abtropfen, worauf dieselben in Trockenkammern gebracht werden. Beim Trocknen muß größte Vorsicht beobachtet werden; man trocknet bei ca. 40° C. und ist — falls im Raum direkt Heizkörper vorhanden sind — jede Möglichkeit einer Berührung von Zelluloid und Heizkörper durch absolut dichte Umkleidungen zu vermeiden, da durch lokale Ueberhitzung Selbstentzündung eintreten kann, die sich mit der dem Zelluloid eigentümlichen Stichflamme sofort ohne jede Möglichkeit eines Löschungsversuches verbreitet. Die gewaschenen getrockneten Zelluloidabfälle werden in verschlossenen Blechgefäßen den Rührern, die zum Auflösen dienen, zugeführt.

Das zweite Material, Ricinusöl, wird im Laboratorium gemäß den allgemein üblichen Methoden untersucht; daß ausschließlich Ricinusöl verwendet wird, hat seinen Grund in der vollständigen Löslichkeit desselben in Alkohol zu suchen.

Die Mineralfarben werden laboratoriumsmäßig auf Ausgiebigkeit respektive Deckkraft geprüft.

Nach dieser Charakteristik der Rohstoffe komme ich nun zur Besprechung der eigentlichen Fabrikation: Der oben beschriebene Rückstand wird nicht in fester Form auf die Ware gebracht, sondern das Zelluloid wird in gequollenem resp. gelöstem Zustand verwendet. Zur Lösung wird Spiritus 95—96% verwendet, dem Zusätze von Azeton, Methylester, Amylester (Essigsäureester) etc. gegeben werden können.

(Schluß folgt.)

Mikroskopische und mechanisch-technische Prüfungen der „Baykogarne".

Von Prof. Dr. Alois Herzog.

(Mit 8 Abbildungen.)

Vor kurzem haben die Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld unter der Bezeichnung „Metallgarn Bayko" ein Fadenprodukt in den Handel gebracht, das nicht allein wegen seiner Herstellung, sondern auch wegen seiner spezifischen Eigenschaften ein besonderes technologisches Interesse beansprucht. Ueber mein Ersuchen wurden mir von der genannten Firma zahlreiche Proben dieses Kunststoffes zu mikroskopischen und mechanisch-technischen Untersuchungen bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank zum Ausdruck bringe. Bevor ich über das Ergebnis der vorgenommenen Prüfungen berichte, sei es mir gestattet, in Kürze auf die allgemeinen Eigenschaften und auf das Verwendungsgebiet der Baykogarne aufmerksam zu machen.

Das Metallgarn „Bayko" besteht aus einem Kernfaden aus Baumwolle, Seide oder anderen Faserrohstoffen, der nach einem den Elberfelder Farbenfabriken eigentümlichen Verfahren (D. R. P. Nr. 243068 v. 2. März 1909) mit einer Lösung von Zelluloseazetat überzogen wird, in der zahlreiche gleichmäßig verteilte Metallflitter enthalten sind. Auf diese Weise ist also der Kernfaden mit einer gegen äußere Einflüsse vollkommen geschützten Metallschichte bedeckt und mit ihr sehr fest verbunden. Wie die folgenden Angaben noch zeigen werden, ist der so hergestellte Metallfaden nicht allein sehr biegsam, sondern auch sehr leicht, so daß sich nun auch metalldurchwirkte Stoffe ohne die diesen sonst anhaftende Schwere und Steifheit herstellen lassen. Da die Fäden auch durch Glätte ausgezeichnet sind, die noch durch Kalandern sehr hoch gesteigert werden kann, so unterliegt ihre Verarbeitung sowohl in der Hand, als auch auf den verschiedenen in Betracht kommenden Maschinen keinerlei Schwierigkeiten. Von besonderem



Werte ist natürlich die Wetterbeständigkeit des Fadens und die Eigenschaft mit ihm in Berührung kommende Stoffe (Blusen aus Seide, Futterstoffe usf.) weder zu schwärzen, noch sonstwie zu verderben. — Gegenwärtig findet das Baykogarn schon eine ausgedehnte Anwendung zur Herstellung von Stickereien, Spitzen, Borten, Tressen, Möbelstoffen usw. Weitere Angaben über die allgemeinen Eigenschaften sind an den unten bezeichneten Stellen zu finden.[1])

I. Mikroskopischer Bau des Baykogarnes.

Bei der mikroskopischen Betrachtung verschiedener Baykogarne läßt sich feststellen, daß jeder Faden aus einem Kern und einer Hülle zusammengesetzt ist. Beide Teile sind wesentlich voneinander verschieden.

Der Kern besteht in der Regel aus einem zweidrähtigen Baumwollzwirn bester Qualität; indessen kommen für bestimmte Zwecke auch Fäden aus anderen Faserrohstoffen in Betracht. So z. B. enthält der im nachfolgenden mit Nr. 12 bezeichnete Baykofaden einen Kern aus Tussahseide. Die Verwendung von Tussah- und anderen Seiden kommt besonders dort in Frage, wo es neben großer Feinheit auch auf große Rißfestigkeit ankommt (Tüllfabrikation). Die zumeist benutzten Baumwollzwirne setzen sich, je nach der Feinheit des Fadens, aus mehr oder weniger zahlreichen, dicht nebeneinander liegenden Einzelhaaren zusammen. Letztere sind ziemlich dickwandig und von großer Gleichmäßigkeit. Bei Garn Nr. 8 (22/523 Rot), das ich besonders eingehend geprüft habe, zählte ich 84—95—110 nebeneinander liegende Baumwollhaare; der in der Mitte stehende Wert stellt den Durchschnitt dar. Wie aus der Tabelle I ersichtlich, sind die Kernfäden in einzelnen Fällen künstlich gefärbt, offenbar zu dem Zweck, um bei eventuell vorkommenden Beschädigungen der Hüllsubstanz den teilweise bloßgelegten Kernfaden weniger auffallend hervortreten zu lassen.

Die Hülle läßt bei genauerem Zusehen folgende Teile erkennen: 1. Eine vollkommen durchsichtige, in einzelnen Fällen künstlich gefärbte Grundmasse. 2. Zahlreiche, in die Grundmasse eingebettete Metallflitter. (Vergl. Fig. 1.)

Die glasig aussehende Grundmasse ist in der Nähe der Fadenoberfläche nahezu metallfrei. Dementsprechend ist sie unter dem Mikroskop als ein zu beiden Seiten des Fadens erscheinender heller Streifen wahrzunehmen. Fig. 2. Die übrigen Teile des Fadens bleiben bei der Untersuchung im durchfallenden Lichte natürlich dunkel. Der dem Kern zunächst liegende Teil der Grundmasse ist von zahlreichen Metallflittern durchsetzt. Allem Anschein nach stellt der metallfreie äußere Teil der Hülle einen nachträglichen, schützenden Ueberzug des mit Metall und Grundmasse bedeckten Fadens dar.

Auf Fadenquerschnitten läßt sich auch feststellen, daß die zuweilen vorhandene künstliche Färbung des Baykogarnes vornehmlich in den äußeren Hüllpartien ihren Sitz hat; besonders schön ist das bei Nr. 8 (22/523 Rot) zu beobachten. Dieses Verhalten spricht dafür, daß die Färbung des Fadens nicht in der Masse (Hüllsubstanz), sondern erst nach der Fertigstellung des Fadens vorgenommen wurde.

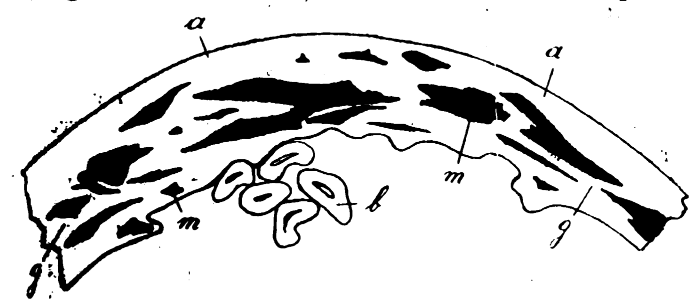


Fig. 1. Baykogarn (Nr. 22/523, Rot). Querschnitt durch den äußeren Teil des Fadens. *a* metallfreie Außenhülle, *m* metallische Flitter. *g* zwischen den Metallflittern befindliche Grundsubstanz, *b* einzelne Baumwollhaare des Kernfadens. (Vergr. 580.)

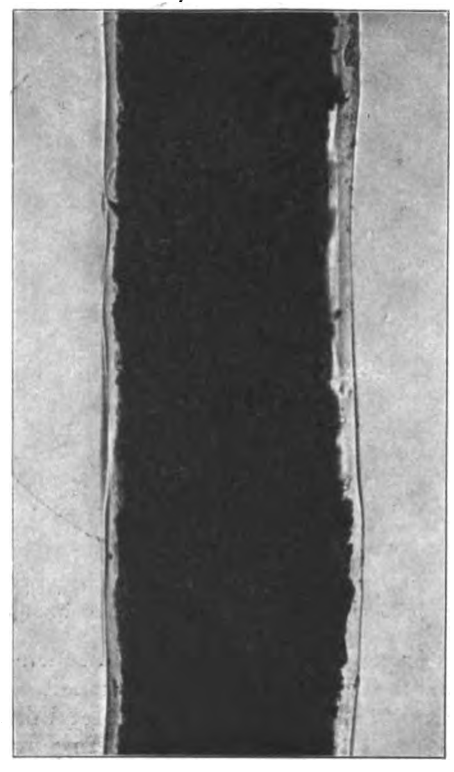


Fig. 2. Baykogarn (Nr. 30/503, Silber). Mikroskopisches Bild des Fadens im durchfallenden Lichte (Kanadabalsampräparat). An den Rändern des Garnfadens tritt die durchsichtige Hüllsubstanz deutlich hervor. Die mittleren Fadenteile bleiben wegen der aufgelagerten Metallteile dunkel. (Vergr. 180.)

Die Dicke des den Kernfaden bedeckenden Mantels aus Metall und Grundsubstanz beträgt nach den von mir vorgenommenen Messungen etwa 25 μ; an dieser Dicke ist der metallfreie äußerste Teil mit ca. 6 μ beteiligt.

Zwischen gekreuzten Nicols erscheint die Hüllsubstanz nur schwach doppelbrechend. Zumeist können graue Farbentöne der ersten Ordnung beobachtet werden (Eisengrau, Lavendelgrau, Graublau, Heller Grau, Weiß). Wie bei der gewöhnlichen mikroskopischen Betrachtung, bleibt auch hier die Mitte des Fadens wegen der aufgelagerten opaken Metallteile vollkommen dunkel. Merkwürdigerweise weicht das optische Verhalten der nach Angabe der Elberfelder Farbenfabriken aus Azetylzellulose bestehenden Hüllsubstanz wesentlich ab von dem der Kunstseide und des künstlichen Roßhaares aus gleichem Material[1]). Wie nämlich aus den nach Einschaltung eines verzögernden Gipsplättchens auftretenden Polarisationsfarben hervorgeht, befindet sich die Hüllsubstanz des Fadens in der Längsansicht

unter + 45° in Addition,
„ — 45° „ Subtraktion.

Bei den letztgenannten künstlichen Fadengebilden aus Azetylzellulose wird das entgegengesetzte Verhalten beobachtet.

Die Metallflitter setzen sich, je nach dem beabsichtigten Effekt, aus Legierungen von verschiedener Farbe zusammen. So werden für Metallfäden mit Rotgold, Gelbgold, Altgold usw. verschiedenartige Kupferlegierungen verwendet; für Silberfäden gelangen mehrere Legierungen weiß aussehender Metalle zur Anwendung.

[1]) Nr. 16 des „Confectionair“, 1911, Nr. 1145 des „Prometheus“, 1911.

[1]) A. Herzog, Die Unterscheidung der natürlichen und künstlichen Seiden. Dresden 1910. Ferner: Chem.-Ztg. 1910, Nr. 40 und Kunststoffe 1911, Nr. 8.





Fig. 3. Baykogarn (Nr. 30, Gold). Metallstaub in mikroskopischer Dunkelfeldbeleuchtung. (Vergr. 80.)

Von der Verwendung edler Metalle, wie Gold und Silber, kann, unbeschadet der Haltbarkeit des Glanzes, Abstand genommen werden. Die Metallflitter sind ja in einer durchsichtigen Grundmasse eingebettet, die sie vor den oxydierenden Einflüssen der umgebenden Luft vollständig schützt.

Wird der Garnfaden in Wasser geschabt, so geht ein großer Teil des Metalles in Form von mehr oder weniger großen Partikelchen herunter. Noch besser sind die Metallteile nach Einlegen des Fadens in Chloralhydrat, das die Grundmasse auflöst, mikroskopisch zu beobachten. Besonders schöne Bilder werden bei Anwendung von Dunkelfeldbeleuchtung erhalten; benutzt man z. B. den Siedentopfschen Paraboloidkondensor, so treten die stark reflektierenden Metallteilchen ausgezeichnet in Erscheinung. Fig. 3. Das Präparat flimmert sehr stark, da die kleinsten Metallteilchen in lebhafter Molekularbewegung begriffen sind.

Durch passende Färbung der durchsichtigen Hüllmasse lassen sich natürlich noch weitere prächtige Farbeneffekte erzielen. Die Möglichkeit der Herstellung zahlreicher Farbentöne wird noch dadurch gesteigert, daß sich selbst bei ein und derselben Färbung der Grundmasse je nach der vorliegenden Metallegierung sehr verschiedene optische Wirkungen hervorrufen lassen. So z. B. erscheint das Baykogarn Nr. 11 (30/501, Grün) dem unbewaffneten Auge grün, während die Grundsubstanz tatsächlich blau gefärbt ist. Der Grüneffekt wird lediglich durch die vorhandenen goldgelben Metallflitter hervorgerufen, die durch die blaue Hüllsubstanz hindurchschimmern. Die gleiche Grundmasse gibt bei Anwesenheit von Silberflittern die reinblaue Färbung richtig wieder.



Fig. 4. Baykogarn (Nr. 30, Gold.) Mikroskopisches Bild des Fadens im auffallenden Lichte. An der Oberfläche des Fadens sind die stark reflektierenden Metallflitter gut sichtbar. (Vergr. 80.)

Die so erzielbaren mannigfachen Farbeneffekte sind besonders mit Rücksicht auf die Verwendung des Baykogarnes zu Stickereien, Borten, Tressen usw. von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

Nach meinen Beobachtungen sind die Metallflitter stets in solcher Menge vorhanden, daß sie den Kernfaden vollständig bedecken und demgemäß unsichtbar machen. Nur bei dem mit Nr. 12 bezeichneten Garne mit Tussaheinlage konnte ich stellenweise, allerdings nur auf mikroskopischem Wege, Unterbrechungen der Metallschichte wahrnehmen.

Bei der Betrachtung im auffallenden Lichte geben die in der Grundmasse eingebetteten Metallteilchen dem Faden ein mehr oder weniger schuppiges Aussehen. Fig. 4. Zweifelsohne hängt mit dieser Anordnung der Teilchen der ruhige, äußerst vornehm wirkende Metallglanz der Baykogarne zusammen.

Ueber die Lagerung und das gegenseitige Mengenverhältnis von Kern und Hülle orientieren am raschesten die beigegebenen Abbildungen und die folgenden ziffermäßigen Angaben, welch letztere sich allerdings nur auf das Baykogarn Nr. 8 (22/523, Rot) beziehen. Da übrigens analoge Verhältnisse auch bei den anderen Nummern vorkommen, dürften die ausgewählten Zahlen genügen.

1. Durchmesser des Baykofadens in μ 181—204—242
   „ „ Kernfadens „ „ 148—154—163
   Wanddicke der Gesamthülle „ „ 16— 25— 32
   „ „ Aussenhülle „ „ 5— 7— 10
   Die Färbung reicht bis zu einer Tiefe von ca. 5 μ.
2. Die volumetrische Zusammensetzung des Fadens wurde auf mikroskopisch-graphischem Wege, wie nachstehend angegeben, gefunden:

	Querschnittsfläche	
	in qmm	in %, zugleich Volums „
Kern (Baumwollzwirn)	0,0186	56,8
Metallfreie Außenhülle	0,0043	13,2
Metall enthaltender Teil der Hülle	0,0098	30,0
Gesamtquerschnittsfläche	0,0327	100,0

3. Dem Gewichte nach setzt sich das erwähnte Baykogarn folgendermaßen zusammen:

	Gewicht in g, bezogen auf eine Fadenlänge von 5 m	Gewichts-%
Kern (Baumwollzwirn)	0,0956	47,9
Gesamthülle	0,1039	52,1
Summe:	0,1995	100,0

Die Bestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß die Hülle eines genau 5 Meter langen Baykofadenstückes durch sorgfältiges Abreiben und Schaben losgetrennt wurde. Nach mehrstündiger Trocknung bei 100—105° wurden Hüll- und Kernteile gesondert gewogen.

Wie aus den angegebenen Zahlen hervorgeht, nehmen Kern und Hülle zu ungefähr gleichen Gewichtsteilen an der Zusammensetzung des Fadens teil.

Legt man die vorstehenden Zahlen der Berechnung der metrischen, bezw. englischen Garnnummern zugrunde, so resultieren:

	Metrische	Englische
	Garnnummer	
Ganzer Faden	25,1	14,8
Kernfaden (Zwirn aus Baumwolle)	52,3	30,9

Da der Kernfaden einen 2drähtigen Zwirn darstellt, so beträgt die englische Nummer des Einzelgarnfadens 61,8.

Ich bemerke ausdrücklich, daß es sich bei diesen Angaben lediglich um Näherungswerte handelt, da aus



experimentell-technischen Gründen nur eine kurze Fadenlänge geprüft werden konnte.

II. Mechanisch-technische Untersuchungen der Baykogarne.

Zu den von mir durchgeführten mechanisch-technischen Untersuchungen der Baykogarne, deren Endergebnisse im nachfolgenden übersichtlich dargestellt sind, benutzte ich 12 Muster von unterschiedlicher Färbung und Feinheit, u. z.:

Laufende Nummer	Bezeichnung der Muster von seiten der Elberfelder Farbenfabriken	
1	18/501	Silber
2	18/504	Gold
3	—	Grüngold
4	—	Rotgold
5	18/520	Blau
6	22 —	Silber
7	22/507	Gold
8	22/523	Rot
9	30 —	Gold
10	30/503	Silber
11	30/501	Grün
12 .	—	Rot

Der Einfachheit wegen sind in den folgenden Tabellen lediglich die oben gewählten laufenden Nummern zur Bezeichnung der Garne verwendet.

Tabelle I bezieht sich auf die Natur des im Kernfaden enthaltenen Faserrohstoffes und auf die Färbung der das Baykogarn zusammensetzenden Einzelteile (Aussenhülle, Metallschicht, Kern). Das Nähere wurde bereits bei Erörterung des mikroskopischen Baues des Baykogarnes auseinandergesetzt, so daß sich weitere Angaben an dieser Stelle erübrigen.

Tabelle I.

Laufende Nummer	Der Kern besteht aus:	Farbe des Baykogarnes	des Kernfadens	der Metallflitter	der Hüllsubstanz
1	Baumwolle	silbergrau	farblos	silbergrau	farblos
2	„	goldgelb	gelb	goldgelb	hellbräunlich
3	„	grüngold	„	„	„
4	„	rotgold	„	„	„
5	„	blau	farblos	silbergrau	blau
6	„	silbergrau	„	„	farblos
7	„	goldgelb	gelb	goldgelb	hellbräunlich
8	„	rot	„	„	rot
9	„	goldgelb	„	„	farblos
10	„	silbergrau	farblos	silbergrau	hellgrau
11	„	grün	gelb	goldgelb	blau
12	Tussahseide	rot	farblos	„	rot

Tabelle II.

Laufende Nummer	Metrische Nummer	Fadendicke in mm kleinste	mittlere	größte	Ungleichmäßigkeitsgrad in %	Scheinbares spezif. Gewicht des Baykofadens in g
1	20,3	0,226	0,248	0,259	6,1	1,00
2	18,4	0,175	0,229	0,271	9,1	1,31
3	17,2	0,210	0,238	0,266	6,0	1,30
4	17,8	0,210	0,248	0,303	6,5	1,16
5	19,2	0,220	0,252	0,282	9,9	1,06
6	24,0	0,181	0,204	0,220	3,6	1,33
7	25,8	0,175	0,194	0,220	4,7	1.37
8	23,3	0,181	0,204	0,242	6,8	1,36
9	29,4	0,163	0,185	0,197	6,7	1,20
10	31,8	0,169	0,193	0,209	5,5	1,11
11	29,5	0,141	0,162	0,175	7,0	1,49
					Mittel . .	1,22
12	40,3	0,113	0,146	0,170	13,2	1,48

Tabelle II enthält Angaben über die experimentell bestimmten metrischen Garnnummern, Fadendicken und spezifischen Gewichte. Im besonderen sei noch bemerkt:

1. Nummer. Die mit Weife und Wage ermittelten Garnnummern zeigen mit den von den Elberfelder Farbenfabriken angegebenen Sollnummern recht gute Uebereinstimmung. Die vorhandenen Abweichungen sind in dem verwickelten Bau der Baykogarne begründet; im übrigen sind sie nicht bedeutend und daher praktisch belanglos.

2. Fadendicke. Die Dicke unterliegt je nach der Garnnummer und dem Gleichmäßigkeitsgrade mehr oder weniger großen Schwankungen. In der Tabelle sind die Mittel- und Grenzwerte gesondert angegeben. Die bei ein und demselben Gespinst beobachteten Schwankungen sind außerdem noch ziffermäßig als „Ungleichmäßigkeitsgrad“ zum Ausdruck gebracht (unter Ungleichmäßigkeitsgrad ist die in Prozenten ausgedrückte Differenz des arithmetischen und Untermittels verstanden). Wie ersichtlich, schwankte der Ungleichmäßigkeitsgrad zwischen 3,6 und 13,2 %; letztere Zahl kommt dem feinsten von mir geprüften Garne mit Tussaheinlage zu. Berücksichtigt man bloß die mit Baumwolleinlage versehenen Baykogarne, so resultiert eine mittlere Ungleichmäßigkeit von bloß 6,5 %, ein Ergebnis, das im Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der Fadenherstellung als sehr befriedigend bezeichnet werden muß.

Im allgemeinen möchte ich noch erwähnen, daß die äußere Querschnittsform des Fadens mehr oder weniger kreisrund ist; indessen kommen auch sehr häufig deutlich abgekantete Formen vor. Die Oberfläche ist, abgesehen von einigen technisch nicht zu vermeidenden Ungleichmäßigkeiten, glatt, was für die praktische Verarbeitung der Garne zu Stickereien, Borten usw. von großer Bedeutung ist.

3. Scheinbares spezifisches Gewicht: Von besonderem praktischen Interesse sind die in der letzten Spalte angegebenen scheinbaren spezifischen Gewichte. Sie sind aus den experimentell bestimmten Garnnummern und mittleren Fadendicken berechnet. Im Mittel beträgt das spezifische Gewicht der Baykogarne mit Baumwolleinlage 1,22 g. Vergleicht man diese Zahl mit den von S. Marschik[1]) für gewöhnliche Baumwollgarne und -zwirne bestimmten Werten, so ergibt sich, daß das Baykogarn nur ungefähr doppelt so schwer ist, wie ein gewöhnliches Baumwollgespinst.

Baumwollgarn Nr.	Durchmesser in mm	Spezifisches Gewicht in g
10	0,346	0,628
12	0,341	0,539
20	0,247	0,616
36	0,175	0,628
40	0,167	0,673
42	0,197	0,458
50	0,150	0,597
60	0,144	0,606
40/2	0,294	0,590
50/2	0,259	0,770
60/2	0,259	0,627
100/2	0,200	0,610

Ein etwas höheres spezifisches Gewicht zeigt der mit Tussaheinlage ausgestattete Baykofaden. Offenbar hängt dies mit der größeren Fadenfeinheit und der dadurch bedingten relativ größeren Oberfläche, die von spezifisch schwereren Substanzen gebildet wird, zusammen.

Es ist selbstverständlich, daß die übrigen zurzeit im Handel vorkommenden Metallgarne infolge ihres wesentlich höheren Metallgehaltes ein viel größeres spezifisches Gewicht besitzen und demnach, was Leich-

[1]) S. Marschik, Physikalisch-technische Untersuchungen von Gespinsten und Geweben. Wien 1904.

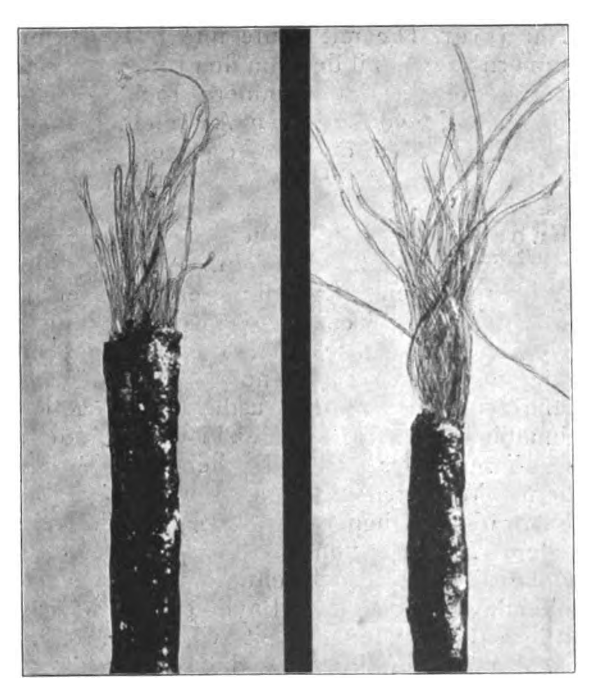


Fig. 5 und 6. Baykogarn (Nr. 30, Gold). Künstliches Rißende des Fadens. Die Baumwollhaare des Kernfadens spreizen sich pinselartig auseinander. (Vergr. 46.)

tigkeit anbetrifft, keinesfalls mit dem Baykogarn in Wettbewerb treten können.

Das niedrige spezifische Gewicht der Baykogarne muß als ein besonderer Vorzug bezeichnet werden, der besonders dann in Betracht kommen dürfte, wenn das Garn nach Ländern mit Gewichtsverzollung exportiert wird.

Tabelle III enthält Angaben über die Festigkeit und Elastizität (Bruchdehnung) der Baykogarne. An der Festigkeit des Baykofadens ist, wie leicht verständlich, der Kernfaden fast ausschließlich beteiligt (Baumwollzwirn, Tussahseide u. a. Materialien). Bis zu einem gewissen Grade kommt auch die aus Azetylzellulose bestehende Umhüllung in Betracht.

Tabelle III.

Laufende Nummer	Festigkeit eines Fadens kleinste	mittlere	grösste in g	Ungleichmäßigkeitsgrad in %	Reißlänge in km	Bruchdehnung kleinste	mittlere	grösste in %
1	590	651	710	3,6	13,2	4,8	5,3	5,6
2	590	629	680	4,3	11,6	5,0	5,2	5,5
3	580	692	750	5,5	11,9	3,2	4,8	5,2
4	490	556	600	6,8	9,9	3,6	4,0	4,2
5	550	618	690	6,2	11,9	5,0	5,5	6,2
6	400	475	530	8,4	11,4	4,0	4,8	5,4
7	360	446	480	7,0	11,5	4,3	4,6	5,0
8	400	442	490	4,2	10,3	4,3	4,7	5,0
9	320	350	410	5,7	10,3	3,5	4,3	5,0
10	330	408	470	9,3	13,0	4.0	4,4	5,2
11	290	358	430	9,1	10,6	3,8	4,2	4,8
	Mittel			6,4	11,4		4,7	
12	250	268	280	3,7	10,9	27,0	28,5	30,0

Die in der Tabelle angegebenen Festigkeitswerte der Einzelfäden wurden mit Hilfe eines hydraulisch angetriebenen Schopperschen Präzisionsfestigkeitsprüfers ermittelt. In jedem Falle wurden 20 Einzelfäden bei einer Einspannlänge von 10 cm gerissen. Aus der gefundenen mittleren Festigkeit und der früher ermittelten Garnnummer wurde dann die zugehörige Reißlänge in bekannter Weise berechnet. Es sei hier besonders darauf aufmerksam gemacht, daß die in der Tabelle angeführten Reißlängenwerte nicht ohneweiters mit den in der Literatur für Baumwollgespinste angegebenen verglichen werden können, da das spezifische Gewicht von Baykogarn und Baumwollgespinst ein wesentlich verschiedenes ist. Bekanntlich sind nur solche Materialien miteinander vergleichbar, die keine zu großen Abweichungen in ihren spezifischen Gewichten aufweisen. Der für Baykogarne mit Baumwolleinlage gefundene Mittelwert (Reißlänge 11,4 km) ist mit Rücksicht auf den Metallgehalt des Fadens sehr beträchtlich. Demzufolge verdient das Baykogarn das Prädikat: „sehr fest". Wegen der gleichmäßigen Beschaffenheit des Einlagefadens (Kern) ist auch der Gleichmäßigkeitsgrad der Festigkeit sehr befriedigend. Wie aus der Tabelle hervorgeht, beträgt der Ungleichmäßigkeitsgrad bloß 6,4%.

Das mit Baumwollkern versehene Baykogarn ist, entsprechend der geringen Elastizität der Baumwollgespinste, nur mäßig elastisch. Daß sich indessen die Elastizität (Bruchdehnung) der Baykogarne beliebig variieren läßt, geht aus dem gefundenen hohen Werte von Nr. 12 (Tussaheinlage) hervor. Für die meisten Zwecke dürfte aber die Bruchdehnung der Baumwollgespinste ausreichen; nach meinem Dafürhalten kommen hohe Bruchdehnungen des Kernfadens schon aus dem Grunde nicht in Frage, weil die Hüllsubstanz zu wenig dehnbar ist.

Beim Zerreißen der Fäden wird der im Innern vorhandene Kern deutlich sichtbar; hierbei gehen die den letzteren zusammensetzenden Einzelhaare pinselartig auseinander. Fig. 5 u. 6.

Beim kräftigen Reiben kann man beobachten, daß sich ein Teil der Außenhülle oder die gesamte Umhüllung des Fadens lostrennt, so daß der Kern bloßgelegt wird. In beiden Fällen ist eine Störung des Glanzes und der Farbe die notwendige Folge. Absichtlich hervorgerufene Beschädigungen dieser Art sind in den Fig. 7 und 8 dargestellt.

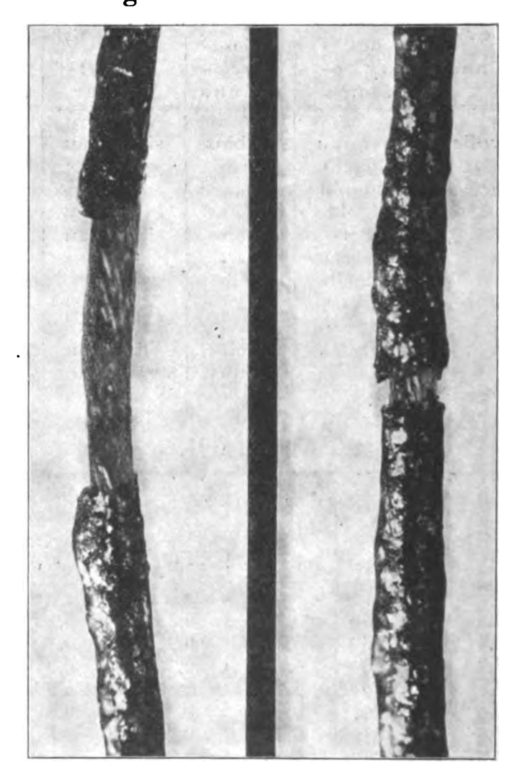


Fig. 7 und 8. Baykogarn (Nr. 30/501, Grün.) Durch Reiben und Ziehen absichtlich hervorgerufene Beschädigungen der Hüllschichte; an einzelnen Stellen liegt der Kernfaden (Baumwollzwirn) bloß. (Vergr. 46.)

Ich bemerke an dieser Stelle, daß es in allerletzter Zeit gelungen ist, die Reibechtheit der Baykogarne noch wesentlich zu erhöhen. Ein Muster dieser Art, (Altgold 30/508), das mir von den Elberfelder Farbenfabriken zur Verfügung gestellt wurde, zeigte einen auffallend

hohen Grad von Reibechtheit; denn erst nach langem, kräftigen Reiben gelang es, Teile der Außenhülle vom Kernfaden loszutrennen. Unter dem Mikroskop konnte eine besonders innige Verbindung von Hülle und Kern nachgewiesen werden. Die übrige Beschaffenheit dieses Fadengebildes ist aus der folgenden statistischen Zusammenstellung zu ersehen.

1. Farbe der Außenhülle . farblos bis schwach gelb
   „ „ Grundmasse . gelb
   „ „ Metallflitter . goldgelb
   „ des Kernfadens . gelb
2. Der Kernfaden besteht aus einem 2-drähtigen Baumwollzwirn.
3. Mittlere Querschnittsfläche des Einzelfadens . . . 0,0372 qmm = 100,0 %
   Mittlere Querschnittsfläche des Kernfadens . . . 0,0239 „ = 64,2 %
   Mittlere Querschnittsfläche der Hülle . . . . . 0,0133 „ = 35,8 %
4. Fadengewicht und metrische Nummer:
   1000 m wiegen 33,80 g,
   Metrische Nummer 29,6.
5. Fadendicke:
   Minimum . . 0,162 mm
   Mittel . . . 0,191 „
   Maximum . . 0,266 „
   Ungleichmäßigkeitsgrad in der Dicke: 5,7 %.
6. Festigkeit:
   Minimum . . 410 g
   Mittel . . . 462 „
   Maximum . . 530 „
   Ungleichmäßigkeitsgrad in der Festigkeit: 4,8 %.
   Reißlänge . . 13,7 km
7. Bruchdehnung:
   Minimum . . 4,6 %
   Mittel . . . 4,9 %
   Maximum . . 5,2 %
8. Scheinbares spezifisches Gewicht: 1,18 g.

Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung.

Von Dr. O. Kausch und Dr. Fr. Frank.

I. Teil: Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Halensee.

In den Milchsäften der kautschukliefernden Pflanzen befindet sich der Kautschuk in Form kleiner ölartiger, von einer Hülle umgebener Teilchen. Zwecks Gewinnung und Konservierung des Kautschuks ist es erforderlich, ihn aus dem Milchsaft zur Abscheidung zu bringen, zu fällen oder zur Koagulation zu bringen. Da man unter Koagulation das Gerinnen von in einer Flüssigkeit in Suspension befindlichen Stoffen unter Flockenbildung versteht, so ist der Ausdruck Koagulation für die Ausfällung des Kautschuks nicht recht treffend, denn der Kautschuk fällt zwar unter der Einwirkung verschiedener Mittel auf den Milchsaft aus, es vereinigen sich dabei aber die ausfallenden Partikelchen zu einem zusammenhängenden Ganzen. Man würde daher richtiger von der Koaleszens (von coalesco = sich vereinigen) als von der Koagulation des Kautschuks sprechen.[1])

Es sind nun in der Kautschukindustrie zahlreiche Mittel zur Abscheidung des Kautschuks aus den Milchsäften bekannt, und auch in großem Maßstabe verwendet worden.

Von den hier in Betracht kommenden Mitteln, die übrigens zumeist nicht allgemeine Anwendung, d. h. nicht für alle Milchsäfte verschiedener Herkunft mit dem gleichen Erfolge Verwendung finden können, sind die folgenden zu nennen:

1. Ausschleudern des Milchsaftes (Methode Biffen);
2. Anwendung natürlicher (Sonnen-) oder künstlicher Wärme (Räucherung).
3. Zusatz von kaltem oder warmem Wasser.
4. Zusatz von Salzlösungen (Lösungen von Alaun, Magnesiumsulfat, Kochsalz, Sublimat, Ammonsulfat, Meerwasser).
5. Zusatz anorganischer oder organischer Säuren (Schwefel-, Salz-, Salpeter-, Ameisen-, Essig-, Oxal-, Wein- oder Zitronensäure).
6. Zusatz von Pflanzensäften.
7. Elektrolyse.

Zweck der folgenden Zeilen ist es nun, die aus der in- und ausländischen Patentliteratur bekannten Vorschläge auf dem beregten Gebiete zur Kenntnis der Interessenten zu bringen.

[1]) Vgl. Marzahn, Materialienkunde für den Kautschuk-Techniker 1906, Seite 226/227.

Zur rationellen Durchführung des Zentrifugierverfahrens hat die Firma La Société Babst & Hamet in Paris eine Vorrichtung (Schleuder) konstruiert, die im wesentlichen aus zwei konzentrischen Behältern besteht, welche sich mit großer Geschwindigkeit (mindestens 8000 Touren in der Minute) drehen (D. R.-Patent Nr. 116125).

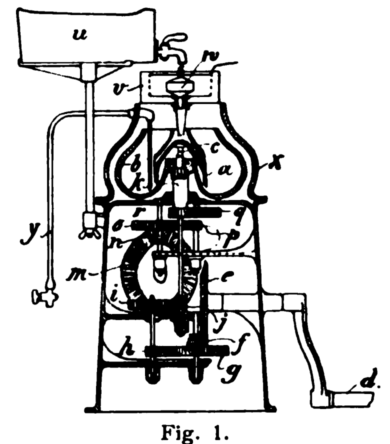


Fig. 1.

Wie die Fig. 1 erkennen läßt, ist in dem Behälter *b* der den Kautschuksaft zunächst aufnehmende Behälter *a* gelagert. *a* ist an der vertikalen Achse *c* befestigt, die ihre Drehbewegung von der Kurbel *d* aus mittels des Zahnradgetriebes *e f g h i j* erhält, während *b* an der Hohlwelle *k* angeordnet ist, durch die hindurch die Achse *c* geht. Die Hohlwelle *k* wird durch die Kurbel *l* und das Zahnradgetriebe *m n o p q r* in Rotation versetzt.

Die Kurbeln *d* und *l* müssen derart arbeiten, daß sich beide Behälter (*a* und *b*) in entgegengesetzter Richtung drehen. Die Verhältnisse des Zahnradgetriebes sind derart zu wählen, daß der Behälter *a* mit mindestens 8000 Touren pro Minute und mit annähernd gleicher Geschwindigkeit der Behälter *b* rotiert. Die beiden Wellen *c* und *k* können auch durch einen eigens hierzu konstruierten Antrieb in Drehung versetzt werden.

Der in dem Gefäß *u* befindliche Kautschuksaft fließt in das Gefäß *v*, das in den Behälter *a* mündet und dessen Ausfluß automatisch durch den Schwimmer *w* geregelt wird. *a* und *b* sind in einem Gehäuse *x* untergebracht. In dem Behälter *a* fließt der Saft durch die darin vorgesehenen strahlenförmigen Kanäle. Je mehr er sich vom Mittelpunkt entfernt, gerät er in immer

schnellere Drehung bis er an dem äußeren Umfang des Behälters anlangt. Infolge der wachsenden Schnelligkeit werden die Bestandteile des Saftes nach ihren spezifischen Gewichten getrennt und gelangen nach ihrer Dichte in den zweiten Behälter *b*. Da sich dieser mit annähernd gleicher Geschwindigkeit dreht, so wird die Geschwindigkeit der Bestandteile ungefähr gleich Null, wenn sie an den Wänden von *b* antreffen. Infolgedessen scheidet sich das Plasma völlig von dem Serum. Die den größten Teil der Ersteren bildenden Kautschukkügelchen lagern sich an den Wandungen von *b* ab und bilden dabei eine zusammenhängende Schicht, während das aus Wasser, Mineralstoffen und stickstoffhaltigen Substanzen bestehende Serum am Boden des Behälters *b* sich sammelt und dann durch Rohr *y* entfernt werden kann. Der koagulierte Kautschuk wird aus *b* herausgenommen und in einer Presse ausgepreßt.

Eine Zentrifuge anderer Einrichtung hat für den beregten Zweck Harry Sidney Smith in Caledonian (Britisch West-Indien) konstruiert (amerikanisches Patent Nr. 972030, britisches Patent Nr. 7433/1909). Bei dieser rotiert nur ein Gefäß in einem feststehenden zweiten Behälter, und sammelt sich der Kautschuk auf der inneren Wandung des inneren rotierenden Gefäßes, während das Serum in das äußere Gefäß übertritt.

Durch kombinierte Einwirkung von Zentripetal- und Zentrifugalkraft in einem sich drehenden zylindrischen Gefäß mit schräg angeordneten gekrümmten Rinnen in der Wandung auf die Kautschukmilch suchten David Kinloch und George Herbert Golledge auf Ceylon (britisches Patent Nr. 330/1905) eine vollständige Scheidung des Kautschuks von dem Serum zu erzielen.

Mit besonderen Vorrichtungen zur Trennung der verschieden schweren Anteile des Milchsaftes ist endlich die Zentrifuge der Empire Cream Leparator Company (französisches Patent Nr. 416665) ausgestattet.

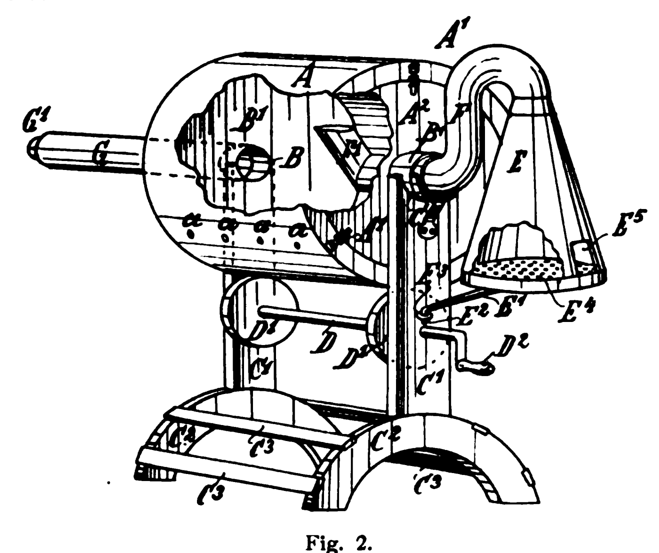


Fig. 2.

Vorrichtungen zum Behandeln von Milchsaft mit Rauch zum Zwecke der Koagulierung des Milchsaftes lernen wir aus folgendem kennen:

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, besitzt der geschlossene (eiserne) Zylinder A an seinen Stirnseiten je eine zentrale Oeffnung *B*. Der Deckel oder die Tür A^2 wird durch die Bolzen A^1 in seiner Stellung gehalten. Stutzen *B* dienen zur Aufnahme der Rauchein- bezw. Auslaßrohre *F* und *G*. Ferner ist der Zylinder auf dem Gestell *C*, C^1 C^2 und C^3 gelagert und kann mittels der Rollen D^1, D^1, sowie der Kurbel D^2 in Drehung versetzt werden. *E*, E^1, E^2, E^3, E^4 und E^5 ist die Raucherzeugungsvorrichtung, die durch die Rohre *F*, F^1 mit dem Innern des Zylinders *A* in Verbindung steht. Oeffnungen *a*, *a*, *a*, *a* endlich gestatten ein Ausfließen des sich beim Räuchern der Milch abscheidenden Wassers.

Bei Ingebrauchnahme des Apparates wird dieser mit Hilfe eines Trichters (nach Entfernung des Rohres *G*) in den Zylinder eingefüllt und zwar in einer Menge, daß ihre Oberfläche gerade unter den Stutzen *B* sich befindet. Dann wird das Rohr *G* wieder aufgesetzt und in dem Raucherzeuger ein Feuer entzündet. Die Verbrennungsprodukte, d. i. der heiße Rauch strömt alsdann durch die Rohre *F*, F^1 in das Innere des Zylinders *A*, der inzwischen in rotierende Bewegung versetzt worden ist. Infolge der Drehbewegung überzieht sich die innere Zylinderwandung mit einer dünnen Saftschicht, auf die nun der Rauch und die Hitze zur Einwirkung kommen. Nach hinreichender Räucherung hat sich eine zusammenhängende Kautschukschicht zylindrischer Gestalt gebildet, die aus dem Apparat herausgenommen und weiter verarbeitet wird. Die beschriebene Vorrichtung bildet den Gegenstand des amerikanischen Patentes Nr. 531781 (Manoel Vianna Coutinho in Para, Brasilien).

Einen im Prinzip gleichen und in seiner Ausführung dem vorstehend beschriebenen sehr ähnlichen Apparat zur Behandlung der Kautschukmilch mit Rauch zeigt die amerikanische Patentschrift Nr. 765167 (Joao Roso Cardoso Danin in Para, Brasilien.) Analog eingerichtet ist der Apparat von Henry Alexander Wickham in London (britisches Patent Nr. 7371/1907). Hier ist endlich auch die Vorrichtung von Enrique Molina in Lima, Peru, zu nennen, bei der das drehbare Koagulationsgefäß (mit offenen Stirnseiten) in einer festgelagerten Rauchtrommel sich befindet, welch letzterer von unten her aus einer Raucherzeugungsvorrichtung Rauch zuströmt (amerikanisches Patent Nr. 914156).

Neuerdings erhitzen José Simas da Costa in Belem (Brasilien) und Robert Bridge in Castleton den Milchsaft im Naturzustand und führen den zur Fällung erforderlichen Rauch mit Hilfe von Dampf oder Luft ein (britisches Patent Nr. 19730/1910).

Der Milchsaft wird in dem Gefäß *a* gesammelt (vergl. Fig. 3) und aus diesem durch das Rohr *b* mit Hahn *c* in das Koagulationsgefäß *d* übergeführt. Dieses Letztere besitzt einen luftdicht verschließbaren Deckel *e*. Die Menge des zu behandelnden Milchsaftes darf das Koagulationsgefäß nicht vollständig anfüllen, es muß vielmehr ein Raum über der Flüssigkeit bleiben, in den der zur Fällung angewendete Rauch eingeführt wird. Zweckmäßig erzeugt man diesen Rauch durch Brennen von Palmnüssen, Holz oder Kreosot in einem (aus der Zeichnung nicht ersichtlichen) Ofen, worauf er durch eine Kammer zur Abscheidung der ihn begleitenden festen Verunreinigungen geführt wird. Aus dieser Kammer

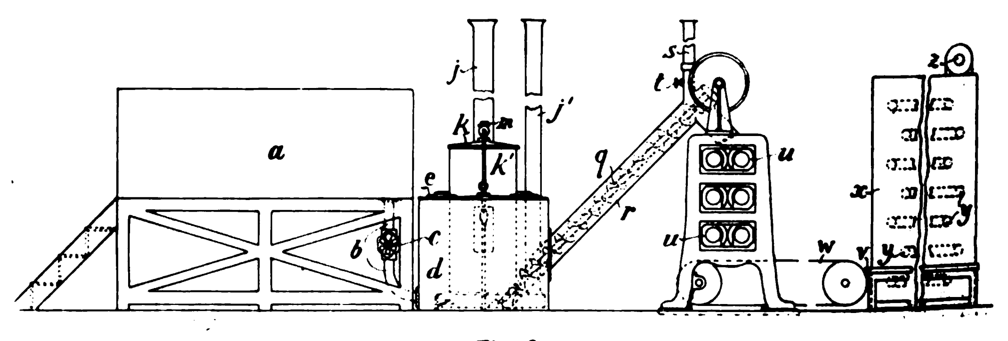


Fig. 3.

gelangt der Rauch direkt in das Milchsaftgefäß *d*, nachdem ihm durch das Rohr *k* aus dem Dampfkessel k^1 Dampf beigemischt ist, der den Rauch in die Kautschukmilch einführt und gleichzeitig zum Erhitzen und Rühren der Letzteren dient. An Stelle des Dampfes kann auch heiße oder kalte Preßluft mit gleich gutem Erfolge Verwendung finden. Im letzteren Falle muß das Koagulationsgefäß mit einem Dampfmantel umgeben werden oder aussen oder innen mit Dampfleitungen ausgestattet sein.

Sobald die Koagulation des Kautschuks beginnt, wird der koagulierte Kautschuk durch eine geeignete Transportvorrichtung z. B. eine Schnecke *q* (in dem Rohr *r*) mit Schornstein *s* und Ventil *t* nach den Walzen *u* transportiert, woselbst das dem Kautschuk noch anhaftende Wasser und der mitgenommene Milchsaft abgepreßt werden, um alsdann eventuell von neuem in das Koagulationsgefäß zurückgeleitet zu werden. Der ausgewalzte und nunmehr scheibenförmige Kautschuk wird durch das Band *w* auf den Tisch *v* geführt, wo er in Stücke von gewünschter Größe zerschnitten wird. Die Letzteren werden in der mit Dampf- oder Heißluftrohren *y* ausgestatteten Trockenkammer getrocknet.

Eventuell kann das Trocknen auch in einem Vakuumtrockner vorgenommen werden. Endlich kann auch der Kautschuk während des Trocknens noch geräuchert werden. (Fortsetzung folgt.)

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Francis J. G. Beltzer (Paris),
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie.

(Fortsetzung.)

Nachbehandlung der Viskoseseide.

Wir haben gesehen, daß beim Spinnen der Viskoseseide hauptsächlich zwei Verfahren zur Anwendung kommen. Beim Spulenspinnverfahren wird der aus dem Fällbad tretende Faden unmittelbar auf eine rotierende Spule aufgenommen, wobei die Einzelfädchen des Seidenfadens noch parallel liegen und erst durch eine folgende Arbeit gezwirnt werden. Die Drehung der Spinnspulen ist also ganz unabhängig von dem (erst später erfolgenden) Zwirnen, sie wird nur durch die Reißfestigkeit und Elastizität des frisch gefällten Fadens praktisch begrenzt. Die auf den Spinnspulen aufgewickelten ungezwirnten Viskosefäden werden auf den Spulen von allen der Seide vom Spinnen her anhaftenden Salzen und Säuren durch Auswaschen gereinigt, darauf von den Spinnspulen auf Holzspulen umgespult, getrocknet und dann auf Zwirnmaschinen auf Papierspulen gezwirnt; der gezwirnte Rohfaden wird auf Haspelmaschinen von den Papierspulen in Strangform übergeführt; es folgt nun eine chemische Behandlung, die in Entschwefeln, Bleichen und Sthenosieren, besteht. — Beim Zentrifugenspinnverfahren wird wie gezeigt, der frisch gesponnene Faden durch geeignete Führung lotrecht abwärts und zentrisch in einen rasch rotierenden, zentrifugenartigen Spinntopf geführt, dessen Inneuwandung er sich unter einer der Umdrehungszahl des Spinntopfes entsprechenden Drehung anlegt; es entsteht so unmittelbar beim Spinnvorgang eine Flachspule leicht gezwirnter Rohseide. Die Vereinigung von Spinnen und Zwirnen in einem Arbeitsvorgang hat aber ihre Grenzen, da das Zwirnen sich aus dem Verhältnis von Spinngeschwindigkeit (gemessen an der in der Zeiteinheit gesponnenen Fadenlänge) und Umdrehungszahl des Spinntopfes ergibt, der Umdrehungsgeschwindigkeit der Spinntöpfe aber praktische Grenzen gesetzt sind. Der aus dem Spinntopf kommende Faden muß also vielfach einer Nachzwirnung auf besonderen Zwirnmaschinen (wie solche zum Zwirnen des beim Spulenspinnverfahren gewonnenen Fadens verwandt werden) unterworfen werden. Auch hier folgt dann das Umhaspeln in Strangform und dann die chemische Behandlung.

Während des Zwirnens muß man ein Austocknen des Fadens vermeiden; man läßt daher die Spulen in Glyzerinwasser tauchen.

Die chemische Nachbehandlung besteht, wie schon erwähnt in Entschwefeln, Bleichen und Sthenosieren. — Ehe wir letztere Vorgänge im einzelnen schildern, sei noch auf ein neueres Verfahren (D. R. P. 212954) hingewiesen, welches das wiederholte Umspulen vermeidet; man spinnt danach auf Spulen von relativ kleinem Durchmesser, versetzt diese Spulen beim Abziehen der Viskosefäden über den Spulenkopf in rasche Drehung und führt die Fäden unmittelbar unter Benutzung hin und hergehender Fadenführer auf Haspel; letztere sind in bekannter Weise mit Zählmarken und selbstätigen, bei Fadenbruch wirkenden Sperrvorrichtungen versehen, um genau bestimmte Fadenlängen aufwickeln zu können. In allen Fällen erfolgt nun auf den Haspeln die Nachbehandlung:

a) Entschwefeln. Hat man Schwefelarsen angewandt, um das Zusammenkleben der Fäden zu verhindern, so erhält man Strähne von matter gelber Farbe, ohne jeden Glanz. Im allgemeinen sind die vom Spinnen und Zwirnen kommenden Fäden trübe und glanzlos; um denselben ein seidenartiges Aussehen zu geben, muß man die Fremdstoffe entfernen, sowie den Schwefel, der innerlich oder äußerlich daran haftet; zu diesem Zwecke nimmt man die sogen. „Entschwefelung" vor. Man wäscht die Fäden zunächst in weichem Wasser aus und läßt die Strähne dann mit der Hand oder mechanisch in Kufen (wie solche in der Färberei angewandt werden) durch Schwefelnatriumbäder passieren. Man behandelt 50 kg Strähne auf einmal; das Bad ist beschickt mit 1400—1500 Liter Wasser, das 4—5 kg Schwefelnatrium gelöst enthält; man erhitzt auf 70° C. und überläßt die Fäden etwa 20 Minuten lang unter sorgfältiger Handhabung der Einwirkung. Die Farbe der Fäden geht von gelb in grün, später in grau über, wobei die Fäden Glanz annehmen. Nach dem Entschwefeln wäscht man tüchtig aus und geht dann auf ein Säurebad über, das in 1800—2000 Liter Wasser etwa 30 kg Salzsäure enthält; danach wäscht man wieder aus und geht nun zum Bleichen, bezw. zum Sthenosieren über; die Reihenfolge der letztern beiden Prozesse kann auch vertauscht werden.

b) Bleichen. Hier möge der Bleichprozeß als erster angenommen werden. Die ausgespülten Strähne kommen in Färbekufen (wie oben erwähnt) und werden hier mit der Hand oder mechanisch bewegt; das Bleichbad besteht aus 1800—2000 Liter Wasser mit Zusatz von 100 Liter Bleichflüssigkeit von 5 chlorometrischen Graden; letztere Flüssigkeit wird in einem Elektrolyseur der „Bleaching Electrolytic Co." als neutrale Natriumhypochloritlösung von etwa 7° Bé genommen. — Die Behandlung erfolgt bei 25° C., bis die Fäden eine weiße Farbe angenommen haben, das Chlorbad wird für jede Charge (50 kg) Kunstseide durch Zusatz von 50 Liter

Hypochloritlösung regeneriert; eine vollständige Erneuerung des ganzen Bleichbades nimmt man alle vierzehn Tage oder alle Monate vor. — Nach dem Chloren wird die Kunstseide in kaltem Wasser ausgewaschen und gelangt dann (zur vollständigen Entfernung des Chlors) in ein Bad mit Natriumbisulfit von 2° Bé; man wäscht aus, behandelt mit schwachem Essigsäurebad, wäscht wieder aus und spült dann gründlich mit kaltem Wasser. Nach dem Auschleudern trocknet man in geeignetem Trockenschrank bei 35—40°, wobei man zur Erzielung eines größeren Glanzes die Seide ertl. gesteckt halten kann.

c) Sthenosieren. Die nach Vorstehendem erzielten Fäden sind weich und glänzend, aber sie sind — besonders im feuchten Zustande — noch nicht genügend fest; man wendet daher das Sthenosieren an, um den Fäden größere Festigkeit und größere Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Laugen zu geben, Das Sthenosieren ist der notwendige Ergänzungsprozeß zur Erzielung einer guten Handelsware; ohne dasselbe ist eine gute Kunstseidefabrikation nicht möglich. Man kann die Wertsteigerung durch Sthenosieren, welche die Kunstseide für zahlreiche Verwendungsarten wertvoller macht, auf 3—4 Fcs. per Kilo veranschlagen. Der Preis gewöhnlicher, nicht sthenosierter Kunstseide beträgt z. Zt. per Kilo 18 Fcs.; nach dem Sthenosieren kann man aber wegen der größeren Widerstandsfähigkeit des Produktes gegen Wasser leicht 21—22 Fcs. erzielen. Die sthenosierte Kunstseide ist sogar beständig in konzentrierten Alkalilaugen, während ohne diese Verbesserung sich die Seide in Alkali gelatiniert und sogar auflöst.

Nach den patentierten Verfahren von Xaver Eschalier (französ. Patent Nr. 374724 und Zusatzpatente 8122; 9904 und 5; 10760) besteht die Sthenosage darin, daß man auf Kunstseiden Lösungen von Formaldehyd (oder anderm Aldehyd) bei Gegenwart wasserabspaltender Mittel einwirken läßt; der Aldehyd reagiert dann mit der Zellulose unter Bildung eines Formals, bezw. Azetals. Auf den Alkohol-Charakter der Zellulose wurde ja schon früher hingewiesen; es ist daher nicht überraschend, daß sich ein Zellulose-Formal bildet, ähnlich wie man solche Formaldehydverbindungen auch mit Erythrit, Sorbit und Mannit etc. erhalten hat. Wenn man (nach Croß und Bevan) der Zellulose die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ gibt und solche in folgender Weise schreibt:

```
CH ——————————————————————————— C · OH
CH · OH—/  \CH · OH      CH · OH—/  \CH · OH
CH · OH—\  /CH · OH      CH · OH—\  /CH · OH
C · OH ——————————————————————————— CH
```

so ergäbe sich als Tetraformal die Verbindung:

```
CH ——————————————————————————— C · OH
CH2<O · CH/  \CH · O>CH2      CH2<O · CH/  \CH · O>CH2
    O · CH\  /CH · O              O · CH\  /CH · O
C · OH ——————————————————————————— CH
```

Der Reaktionsvorgang ließe sich durch die Gleichung ausdrücken

$$C_{12}H_{20}O_{10} + 4\,CH_2O = C_{16}H_{20}O_{10} + 4\,H_2O$$

Zellulose-Formal

Praktisch erfolgt das Sthenosieren der Kunstseide nach zwei verschiedenen Verfahren.

α) Sthenosieren der imprägnierten Fäden. Man tränkt die Fäden mit einer wässrigen Lösung, die (in 100 Teilen) aus 20 T. Formaldehyd (40%ig), 5 T. Milchsäure (80%ig), 4 T. Kali-Alaun und 75 T. destilliertem Wasser besteht, dann schleudert man kräftig aus, so daß die Fäden nur noch ihr gleiches Gewicht an Flüssigkeit behalten (aus 100 kg trockner Fäden sind also 200 kg feuchte imprägnierte Fäden entstanden). Man läßt dann die Fäden in Paketen vereinigt und zum Schutze gegen Austrocknen mit einer Leinwand umwickelt über Nacht liegen; am nächsten Morgen breitet man die Seide in einem luftdicht verschließbaren Autoklaven aus und bringt in letzteren eine Schale mit Schwefelsäure von 65° Bé., wodurch das Austrocknen des Fadens beschleunigt wird. Nach Verschluß des Autoklaven erhitzt man einige Zeit auf gelinde Wärme vermittelst Dampfschlangen. Zweckmäßig ist es, wenn die Strähne auf drehbaren Vorrichtungen ausgestreckt sind, die von außen in Bewegung gehalten werden, so daß der Trockenprozeß sehr regelmäßig erfolgt. Nach-

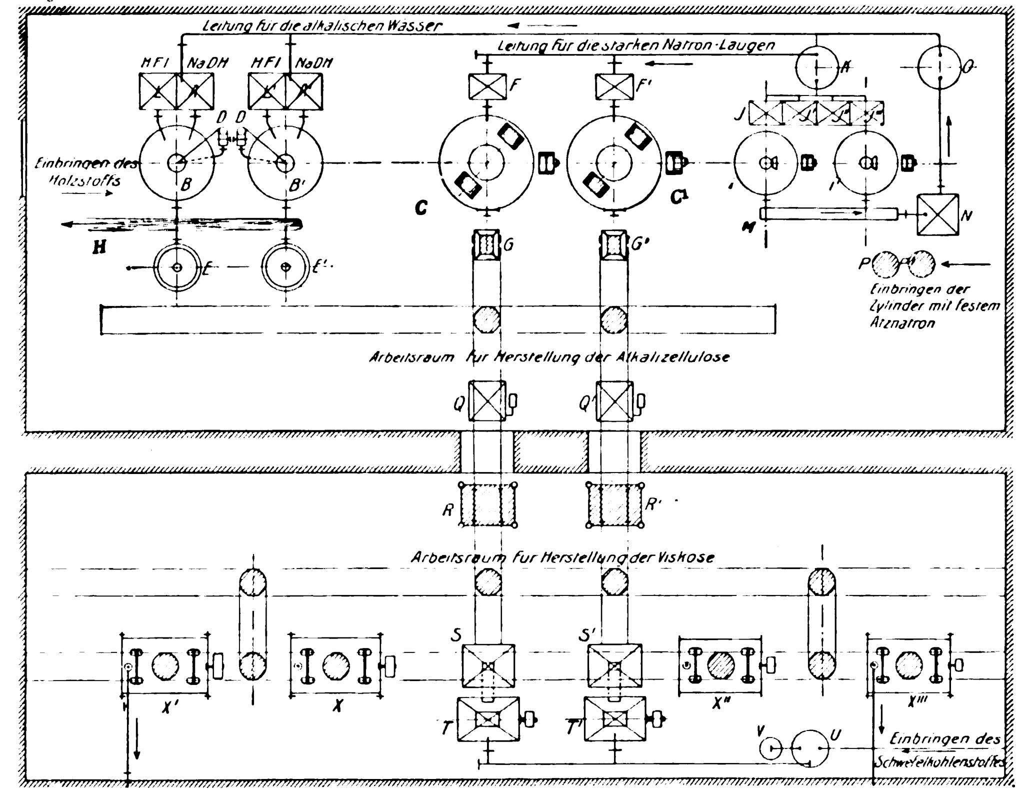


Fig. 11.

B B' sind die Reinigungsvorrichtungen für Holz-Zellstoff (vgl. Fig. 2); *A A'* sind die Behälter für die Alkali-Laugen, *L L'* für Flußsäure, *E E'* die Zentrifugen zum Ausschleudern des gereinigten Zellstoffs, *D D'* die Zirkulationspumpen, *H* die Ablaufrinne für die Abwässer. *C C'* sind die Kollergänge zur Herstellung der Alkalizellulose, *F F'* die Meßgefäße für die konzentr. Natronlaugen, *G G'* die Transportwägen zum Verbringen der Alkalizellulose nach der Viskosefabrik; das Aetznatron aus dem Behälter *P P'* wird in *J J'* aufgelöst, in *J*, *J'*, *J''*, *J'''* absetzen lassen; dann wird die klare Lauge von 40° Bé. durch Montejus nach *F F'* gedrückt, während die Verunreinigungen durch Ablaufrinne *M* nach dem Waschgefäß *N* befördert werden, wo man die Laugen verdünnt und dann nach Klärung durch Montejus *O* nach *A A'* befördert. *Q Q'* sind Wägevorrichtungen, *R R'* Fahrstühle z. Beförderung der Alkalizellulose.

Unten ist der Arbeitsraum zur Herstellung der Viskose skizziert; dieser Raum muß wegen der Gefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffs von den anderen Räumen getrennt sein. *S S'* sind die Einfüllgefäße, in welche man den Inhalt der Transportwaggons und je 350 kg Schwefelkohlenstoff bringt; *T T'* die Knetmaschinen, mit Nickel garniert, *U* Meßgefäß für Schwefelkohlenstoff, *V* eine Kohlensäurebombe zur Beförderung des Schwefelkohlenstoffs nach den Knetmaschinen, *X*, *X'*, *X''*, *X'''* die Reifungszylinder (mit mechanischen Rührvorrichtungen). Von da gelangt die gereifte Viskose durch die Filter *Z Z'* nach dem Spinnsaal (Fig. 12).

dem man 10 bis 12 Stunden bei etwa 60° getrocknet hat, prüft man, ob die Strähne vollständig trocken und die Sthenosierung erfolgt ist; man läßt dann erkalten und nimmt die Strähne heraus. Die Schwefelsäure wird hierauf wieder auf 65° Bé gebracht und eine neue Partie getränkte Kunstseide eingeführt.

Die behandelten Fäden sind trokken und ziemlich brüchig, aber beständig gegen Wasser; man wäscht sie mit viel Wasser und behandelt sie dann ½ bis 1 Stunde bei 80 bis 90° C. in einem Seifenbad, wäscht mit Wasser aus und läßt sie dann durch eine verdünnte Lösung von Milchsäure gehen, um den krachenden Griff der Seide zu erzielen; schließlich trocknet man an der Luft oder bei gelinder Temperatur in einem Trockenschrank.

β) Sthenosieren mit Azetonlösung. Man taucht die Strähne Kunstseide in ein Bad aus 100 kg Azeton, 5 kg 40%iges Formaldehyd und 300 g Schwefelsäure von 66° Bé. und bringt dann die Seide in einen Autoklaven aus Kupfer, der innen mit Leinwand ausgeschlagen ist, damit die Fäden das Metall nicht berühren; man bedeckt hierauf die Seide mit etwa dem fünffachen Gewicht Azetonlösung. Nach dem Verschluß des Autoklaven erhitzt man mit Hilfe von Dampf oder warmem Wasser, die sich in einem doppelten Boden befinden. Der Autoklav ist mit den nötigen Sicherheitsvorrichtungen (Manometer, Ventil etc.) versehen, mittels eines Thermometers kann man die Temperatur im Innern ablesen. Man erhitzt gewöhnlich 6 bis 8 Stunden auf 60° C., läßt dann erkalten und öffnet den Autoklaven. Das gebrauchte Azeton entfernt man zunächst durch Behandeln in einer Presse, dann durch Trocknen in einem geschlossenen Behälter, von wo die Azetondämpfe abgesaugt und in Schlangen kondensiert werden. Das überschüssige Azetonbad wird durch Zusatz von Azeton, Formaldehyd und Schwefelsäure wieder auf sein ursprüngliches Volumen und die entsprechende Zusammensetzung gebracht; nach einiger Zeit wird es aber unverwendbar zum Sthenosieren, da das Azeton Wasser absorbiert. Man muß daher destillieren und rektifizieren, indem man den bei 56 bis 58° C. übergehenden Teil sammelt und das so gewonnene Azeton zur Herstellung frischer Bäder verwendet. — Die getrockneten Fäden werden gewaschen, geseift etc., wie bei α beschrieben.

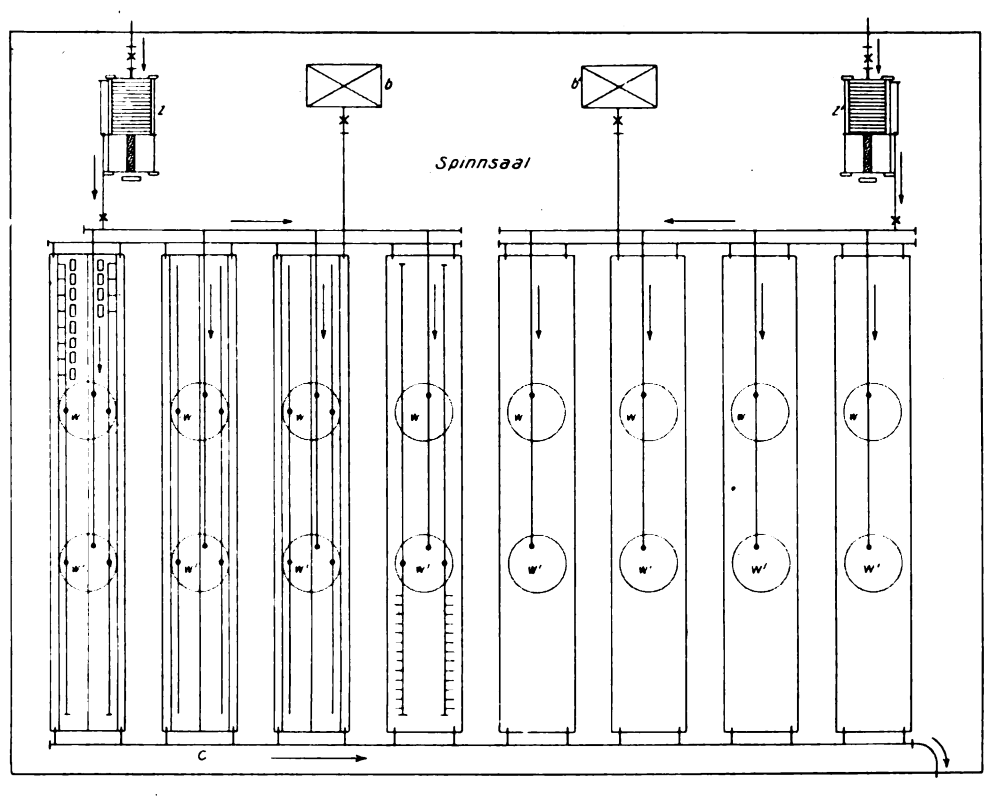


Fig. 12. Spinnsaal.
Die Viskose gelangt zunächst in die Vorbehandlungsgefäße *W W'*, von da zu den Spinnvorrichtungen, die in zwei Reihen angeordnet sind. Behälter *b b'* sind für die Gerinnungsflüssigkeiten, welche nach Verwendung durch Leitung *c* zur Regenerierung gelangen.

In vorstehenden Figuren 11 und 12 ist die ganze Einrichtung einer Fabrik zur Herstellung von Alkalizellulose, Viskose und Viskoseseide schematisch wiedergegeben.

(Schluß folgt.)

Referate.

Hinrichsen und Kindscher: „Die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener." (Chemiker-Zeitung XXXVI. Jahrg. Nr. 25, S. 217—218 und Nr. 26, S. 230—232).

Von den direkten Kautschukbestimmungsmethoden in vulkanisierten Materialien erfreut sich in neuester Zeit das von Hübener vorgeschlagene Verfahren allgemeiner Anwendung, das auf der Bromierung mit wässriger Bromlösung in der Wärme beruht. Gegen das Hübenersche Verfahren wurden von vielen Seiten Bedenken erhoben; so stellt W. Esch die Tatsache fest, daß die Bromidbestimmungen zur Ermittelung des Reinkautschukgehaltes von vulkanisierten Materialien ungeeignet seien, geht aber nicht näher auf die Frage ein, warum dies der Fall ist. Diese Lücke soll durch die Untersuchungen von Hinrichsen zum Teil ausgefüllt werden; als Probematerial dienten folgende Stoffe: 1. Ceylonrohkautschuk; 2. der gleiche Ceylonkautschuk und Schwefel im Amt vulkanisiert; 3. der gleiche Ceylonkautschuk, Schwefel und Ceresin im Amt vulkanisiert; 4. der gleiche Kautschuk, Schwefel, Bleioxyd und Zinkoxyd im Amte vulkanisiert; 5. das Kautschukmaterial von gelegentlich zur Untersuchung eingesandten Normalleitungsdrähten. Hinrichsen und Kindscher gelangen nun zu folgenden Fehlerquellen der direkten Kautschukbestimmung als Bromid nach Hübener: 1. Die Bromierung ist bei Weichgummiproben schwer durchführbar, der Endpunkt der Einwirkung von wässriger Bromlösung ist nicht zu erkennen; 2. das gefällte Bromid enthält stets Brom oder bromhaltige Verbindungen eingeschlossen; die von Hübener vorgeschlagene Art des Auswaschens ist unzureichend; 3. es findet stets Ueberbromierung statt. Die unter 2 und 3 genannten wichtigsten Fehlerquellen bewirken, daß die Ergebnisse der Hübener'schen Kautschukbestimmungen in der Regel viel zu hoch ausfallen; nur zum Teil werden sie bei der ursprünglichen Hübener'schen Arbeitsweise ausgeglichen durch die nach der entgegengesetzten Richtung wirkende, bereits früher aufgedeckte Fehlerquelle; 4. daß bei der Zersetzung des Bromides mit Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat Bromverluste eintreten; 5. die Bestimmung des freien Schwefels im wässrigen Filtrat vom Bromniederschlag ist unzuverlässig, da stets merkliche Mengen von gebundenem Schwefel fortoxydiert werden und dabei ebenfalls in die wässrige Lösung übergehen; 6. der Gehalt an Vulkanisationsschwefel im Bromid wird stets zu niedrig gefunden; 7. die theoretischen Spekulationen Hübeners betreffs Unterscheidung von unvulkanisiertem Kautschuk, Mono- und Disulfid im vulkanisierten Material entbehren vorläufig jeder experimentell beweiskräftigen Unterlage. Auf Grund ihrer Versuche schließen sie in Uebereinstimmung mit Esch, daß die Hübener'sche Arbeitsweise zur unmittelbaren Kautschukbestimmung in vulkanisierten Kautschukmaterialien ungeeignet ist. Dr. R. Ditmar.

Spence, D., (und Scott, J. H.): **Beiträge zur Chemie des Kautschuks, III. Zur Theorie der Vulkanisation II.** (Koll. Ztschr. **9**, 300.)
In ihrer früheren Veröffentlichung (s. Referat Kunststoffe **1**, S

336.) waren die Verfasser zu folgenden Schlüssen gelangt: Der gebundene Vulkanisationsschwefel ist chemisch gebunden und nicht adsorbiert; Adsorption ist hingegen für einen Teil des sogenannten freien Schwefels anzunehmen; sie bildet wahrscheinlich die Vorstufe der chemischen Bindung. Von den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten sieben Versuchen sollen der erste und zweite die Gleichgewichtserscheinungen verdeutlichen, die zwischen dem im Kautschuk adsorbierten und dem im Azeton gelösten Schwefel stattzufinden scheinen. Der dritte Versuch zeigt den Unterschied im Verlauf der Kurve, der bei der Extraktion der wirklich freien und der des adsorbierten Schwefels zu bemerken ist. Versuch 4 und 5 hatten den Einfluß der Vulkanisationsbedingungen auf die Extraktion zum Gegenstand, beim sechsten wurde die gleiche Mischung wie bei 4 und 5 unvulkanisiert extrahiert. Daß die hier erhaltene Kurve nicht linear ist, wird durch mechanische Behinderung der Extraktion erklärt; für die Extraktion des vulkanisierten Materials wird eine solche indes nicht angenommen. Der letzte Versuch behandelt die Extraktion von Ebonit; die erhaltene Kurve weicht zwar von den bei den Versuchen mit Weichgummi gefundenen merklich ab, doch sollen hier erst weitere Versuche Klarheit schaffen. Die experimentellen Daten und Ergebnisse sind im Original einzusehen, das sie in sieben Tabellen und vier Figuren anschaulich bietet. Loewen.

S. H. Higgins: Die Beeinflussung des Gewichts und der Stärke einer Faser durch den Bleichprozeß. [Journ. Soc. Chem. Ind. **30**. 1295—96. (1911)].

Nach einer Anzahl praktischer Erfahrungen soll ein sorgfältig durchgeführter Bleichprozeß keinen nennenswerten Einfluß auf die Stärke einer Baumwollfaser ausüben. Zwar hat man in einigen Fällen an besonderen Garnen einmal eine Zunahme, dann wieder eine bedeutende Abnahme gefunden. Im allgemeinen ist aber, wie Versuche gezeigt haben, die Stärke der Faser (vorausgesetzt, daß diese rein ist) vor und nach dem Bleichen ohne nennenswerten Unterschied. Eine Beeinträchtigung der Stärke findet nur statt, bei dicken und unreinen Garnen und zwar dadurch, daß diese Verunreinigungen während des Bleichens herausgelöst werden, wodurch natürlich die Struktur des Fadens mehr oder weniger geschädigt und der Faden dadurch geschwächt wird. Aus diesem Grunde zeigt unreines Leinengarn starken Gewichtsverlust nach dem Bleichen, während reines nur eine kleine Differenz zwischen gebleichtem und ungebleichtem erkennen läßt. In einer Reihe von Versuchen zeigte sich nun, daß der hauptsächlichste Gewichtsverlust nicht während des Bleichprozesses selbst eintritt, sondern in dem vorausgehenden Kochen. Die leinenen Fabrikate, die zu den Versuchen verwendet wurden, verloren über 4/5 des Gesamtverlustes während des Vorkochens, wie es die folgende Tabelle zeigt:

	Gewicht	Verlust in %
Leinen ungebleicht	92,1	—
Nach dem Einweichen	88,7	3,8
Nach dem Kochen mit Kalk . . .	77,15	16,2
Nach dem Kochen mit Lauge . . .	70,93	22,9
Vollkommmen gebleicht	67,52	26,7

Nach diesen Versuchen ist auch zu erwarten, daß sogen. halbgebleichte Faser noch eine Anzahl Verunreinigungen enthält, welche auch ihr höheres Gewicht bedingen. Daß dies wirklich so ist, zeigen Aschebestimmungen, in den verschiedenen Stadien des Bleichprozesses, der gebleichten und nur halbgebleichten Faser.

Ungebleichtes Leinen	1,28 % Asche
Nach dem Kochen mit Kalk	0,18 „ „
Nach dem Kochen mit Lauge . . .	0,084 „ „
Fertig gebleicht	0,074 „ „
Halbgebleichtes Leinen	0,37 „ „

Die Zahlen zeigen wieder, daß die Beseitigung der verunreinigenden Nichtzellulosen hauptsächlieh sich während der Kochoperationen vollzieht und nicht während des eigentlichen Bleichens. Die aus obigen Versuchen gewonnenen Proben dienten nun zur Bestimmung der Stärke der Faser, wozu eine ganze Anzahl Versuche nötig sind infolge der unregelmäßigen Beschaffenheit des Materials, um richtige Vergleichswerte zu erhalten. Folgende Tabelle gibt einen Ueberblick über die Beanspruchungsfähigkeit der Faser durch Zug nach den verschiedenen Operationen:

	Belastung: Probe I	Probe II
Rohgarn	1270 g	950 g
Nach dem Kochen mit Kalk . . .	960	730
Nach dem Kochen mit Lauge . .	1070	
Nach vollständiger Bleiche . . .	910	710
Abnahme der Festigkeit	28,3%	25,3%

Wie nach Probe I ersichtlich ist, findet durch das Kochen mit Lauge eine Verstärkung der Faser statt, trotzdem man eigentlich eine Schwächung der Faser durch das Herauslösen der Fremdkörper erwarten sollte. Es findet eben auch während dieses Prozesses ein Dichterwerden des Materials und dadurch ein intensiveres Haften der einzelnen Fasern ineinander statt, wie dies auch früher schon von Hübner und Pope gefunden wurde. Nach diesen Versuchen besteht also in dem Verhalten von Leinen und Baumwolle in dem Bleichprozeß ein deutlicher Unterschied. Durch den verhältnismäßig hohen Gehalt an Nichtzellulose verliert das Leinen dabei bis zu 30% von seinem ursprünglichen Gewicht, während der Verlust bei Baumwolle höchstens 5% beträgt. Mit dem großen Gewichtsverlust geht natürlich auch eine Abnahme der Festigkeit parallel, die wohl nicht umgangen werden kann, da sie sich hauptsächlich während den dem Bleichen vorausgehenden Kochungen vollzieht, während im Bleichprozeß selbst die Fremdsubstanzen ohne größere Einbuße der Festigkeit von der Faser entfernt werden. Friedr. Martin.

Bücher-Besprechungen.

Handbuch der Chemie und Technologie der Oele und Fette. Chemie, Analyse, Gewinnung und Verarbeitung der Oele, Fette, Wachse und Harze. — In vier Bänden. — Herausgegeben von Dr. L. Ubbelohde und Dr. F. Goldschmidt. Dritter Band: **Chemie, Analyse, Technologie der Fettsäuren, des Glyzerins, der Türkischrotöle und der Seifen.** Redigiert von **Dr. F. Goldschmidt** (Breslau). — Verlag von S. Hirzel in Leipzig. — 1910/11. — Preis geh. Mk. 46.—, geb. Mk. 50.—.

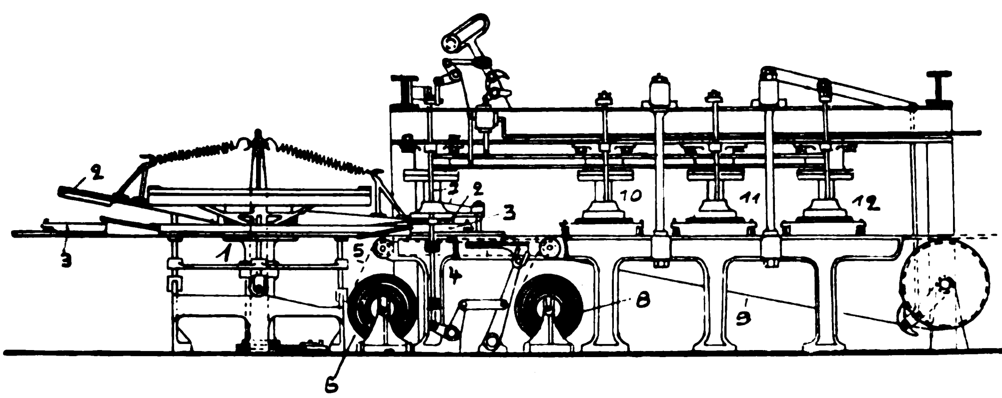
Der dritte Band dieses groß angelegten und unter weitgehender Spezialisierung von hervorragenden Fachleuten aus Wissenschaft und Praxis bearbeiteten Handbuchs enthält die Chemie, Technologie, analytische Betriebskontrolle und wirtschaftliche Entwicklung derjenigen Industrien, welche sich mit der Weiterverarbeitung der Fette unter chemischer Veränderung, nämlich Spaltung oder Verseifung, befaßen. Nach Schilderung der Fettspaltungsmethoden (einschließlich Kalkverseifung und Glyzeringewinnung aus Unterlaugen) wird die Veredelung des bei der Fettspaltung usw. gewonnenen Rohglyzerins und ferner die Weiterverarbeitung der Fettsäuren auf Stearin bzw. Stearinkerzen abgehandelt, woran sich Türkischrotölfabrikation schließt. Sehr ausführlich ist dann die eigentliche Seifenindustrie bearbeitet, sowohl nach der wissenschaftlichen wie praktischen Seite. — In einem Schlußabschnitt hat die wirtschaftliche Entwicklung der Industrie der Seifen, der Kerzen und des Glyzerins in den verschiedenen Staaten Berücksichtigung gefunden. — Dieses Standard-Werk der Seifen- und Glyzerin-Industrie dürfte sicher auch viele unserer Leser interessieren. -s.

Das soeben erschienene Märzheft des **„Tropenpflanzer"**, Organ des Kolonial-Wirtschaftlichen Komitees, Unter den Linden 43, bringt an erster Stelle einen Aufsatz von Professor Dr. A. Herzog-Sorau über die Bastfasern von Gomphocarpus fructicosus, in welchem der Verfasser diese Pflanze auf die technische Verwertbarkeit ihrer Faser einer genauen Untersuchung unterzieht. Im Hinblick auf die günstigen Ergebnisse, welche die vorgenommene Prüfung gibt, dürfte es gerade bei der jetzt allgemein herrschenden Faserrohstoffknappheit angezeigt sein, weitere Kreise von Faserstoffverbrauchern auf dieses wertvolle Material aufmerksam zu machen und weitere Versuche anzuregen. In einem weiteren Artikel „Kautschuk und andere Produkte in Ceylon 1911" beleuchtet Ch. Böhringer-Stuttgart/Colombo den heutigen Stand der Kultur und Produktion von Kautschuk, Koka, Chinarinde und Kakao in Ceylon. Moritz Schanz-Chemnitz schildert den Fortgang der brasilianischen Kaffee-Valorisation und weist darauf hin, daß dieses Riesengeschäft bis jetzt zwar glücklich verlaufen sei, daß aber das schließliche Ergebnis heute noch nicht beurteilt werden könne und ganz von den unberechenbaren Ernteerträgen der nächsten Jahre abhänge. Ferner beginnt in dieser Nummer ein größerer Artikel von H. J. Ludewig-Cordoba „Zwanzig Jahre deutscher Kolonisationsarbeit und die Kaffeekultur im Soconusco" in Mexiko. Dreiviertel der dortigen Kaffeepflanzungen befinden sich in deutschen Händen oder unter deutscher Leitung und die Erfolge die unsere Landsleute dort in Kolonisations- und Zivilisationsarbeit erzielt haben, sind bewunderungswürdig und mustergültig. Ferner enthält die Nummer eine Reihe kleinerer Abhandlungen, wie über den Stand des Eisenbahnbaues in den Schutzgebieten, über die in Peru kultivierte hirseartige Quinua-Frucht (Polylepsis racemosa), über Manihot-Kautschuk, Ostafrikanische Mangrovenrinde als Gerbemittel, sowie eine Menge kleinerer Mitteilungen über Baumwolle, Kautschuk etc. und handelsstatistische Angaben.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8.)

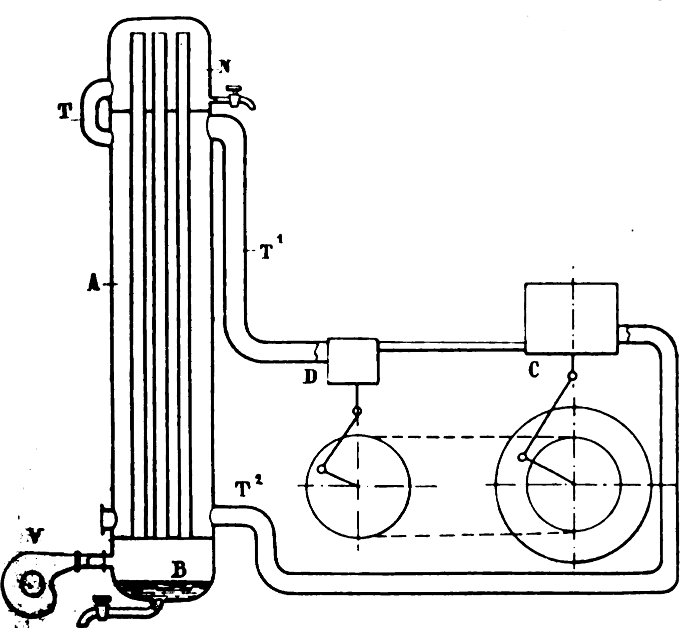
Amerikanisches Patent Nr. 1005587. John Wright in Glasgow. **Maschine zur Herstellung von Inlaidlinoleum.** Das Grundmaterial wird über eine Matrize geführt, darauf eine auf einer dünnen Stahlplatte mit Aussparungen entsprechend den Matrizenöffnungen liegende zweite andersfarbige Linoleumschicht aufgelegt und nunmehr werden mittels einer zu der Matrize passenden Patrize Teile der oberen Linoleumschicht in das Grundmaterial eingepreßt, aus dem dabei eine entsprechende Menge Material nach unten herausgedrückt wird. Zur Ausübung dieses Verfahrens besitzt die Maschine einen Drehtisch 1, auf dem mehrere Patrizen 2 angeordnet sind, die automatisch an dem freien Tischende (links in der Figur) angehoben, am gegenüberliegenden Ende dagegen wieder gesenkt werden. Unter den Patrizen liegen die Stahlplatten 3, auf welche die farbige Einlagemasse aufgebracht wird. Der Tisch ragt über ein Gestell 4 hinweg, an dem die zu den Patrizen 2 passende Matrize befestigt ist. Ueber diese wird das Grundmaterial 5 geführt, das sich von Rolle 6 abwickelt. Ist eine Patrize 2 mit der unter ihr auf der Platte 3 liegenden Masse über die Matrize gebracht, dann wird der Druckwasserkolben 7 gesenkt und das erwähnte Hineinpressen der Einlagemasse ausgeführt. Nach dem Aufwärtsgange des Presskolbens bewegt sich ein Messer zwischen Matrize und Grundmaterial hindurch, um etwa



anhaftende Teile abzuschneiden, darauf wird das Grundmaterial um einen gewissen Betrag vorgezogen, während durch Teildrehung des Tisches 1 eine neue Patrize usw. über Gestell 4 geführt wird. Von Rolle 8 wird der Unterlagsstoff zugeleitet. Zum Transportieren des Linoleums dient ein endloses Band 9, das mit scharfen Spitzen oder ähnlichen Haltemitteln, die in das Material eindringen, versehen ist, und absatzweise bewegt wird. Zur Anordnung weiterer Muster sind noch einige Pressen 10, 11, 12 auf dem Gestell 4 befestigt, die ebenso wie die beschriebene Preßvorrichtung ausgebildet sind und denen das farbige Material seitlich, in Richtung senkrecht zur Bewegung des Förderbandes 9, zugeführt wird. H.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

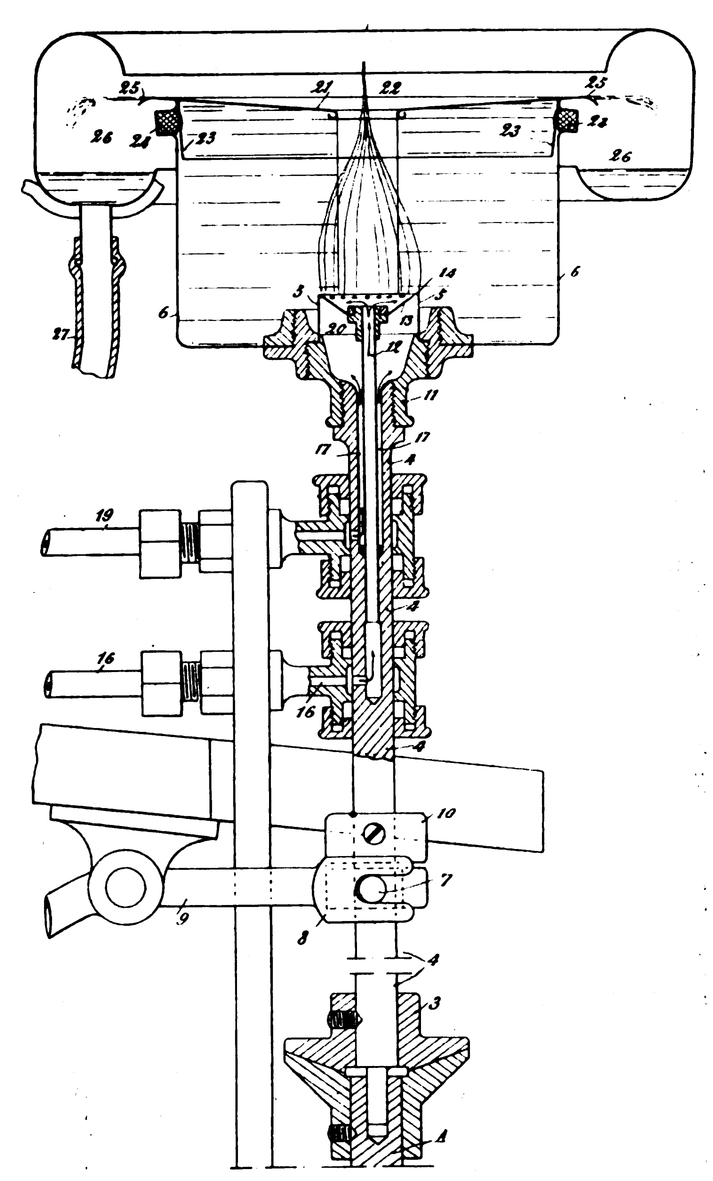
Französisches Patent 425992 vom 20. 4. 1910. Société l'air liquide, Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des Procédés Georges Claude. Verbesserungen in der Wiedergewinnung mit flüchtigen Flüssigkeiten vermischter Dämpfe. In dem französischen Patent 397791 ist ein Verfahren zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel beschrieben, die mit großen Mengen Luft vermischt sind. Im wesentlichen besteht das Verfahren darin, daß die zu behandelnde Luft komprimiert und in einem Austauschapparat nach oben geleitet wird, wobei sie allmählich fallenden Temperaturen ausgesetzt wird. Die kondensierten Dämpfe fließen nach unten, ohne daß Gefahr des Einfrierens besteht und die von Dämpfen befreite Luft geht in einen Motor, wo sie entspannt und gekühlt wird. Sie geht dann in einem zweiten Austauschapparat von oben nach unten und erzeugt in diesem die notwendigen Temperaturabfälle. Man kann nun in den in Betracht kommenden Industrien eine geringere Verdünnung der Dämpfe erreichen und bei höherem Gehalt der Dämpfe deren Explosionsgrenze überschreiten. Dann kann das oben geschilderte Verfahren in folgender Weise ausgeführt werden. Die zu behandelnde Luft wird in dem Austauschapparat nach oben geleitet und dabei fallenden Temperaturen ausgesetzt, sodaß die ganze Menge der Dämpfe von Wasser, Alkohol und Aether als Flüssigkeit entfernt wird. Diese Luft wird jedoch nicht komprimiert, sondern durch einen einfachen Ventilator in Zirkulation versetzt. Sie muß also durch eine Kältequelle gekühlt werden, die am kalten Ende des Austauschapparates wirkt. Dies ist die allgemeine Idee des neuen Verfahrens, von dem einige Ausführungsformen näher beschrieben werden. Soll die Temperatur am Schluß —80 bis —100° erreichen, wie es bei Aether nötig ist, so kommt als Kältemittel nur komprimierte Luft in Betracht. Es handelt sich dann um einen Hilfskreislauf komprimierter und danach entspannter Luft. Diese komprimierte Hilfsluft kann vor ihrer Entspannung in einen besonderen Austauschapparat gehen, und nach der Entspannung auf das kalte Ende des Austauschapparates für die behandelte Luft wirken, um da die Temperaturabfälle zu erzeugen. Schließlich kann sie in den Hilfsaustauschapparat zurückgehen im umgekehrten Sinne wie die komprimierte Luft. In einigen Fällen läßt sich diese Komplikation umgehen, bei hohem Gehalt der Dämpfe ist die Kältekapazität des Kühlweges der zu behandelnden Luft viel größer als die des Erhitzungsweges, da der erstere immer die Verflüssigung der Dämpfe bewirkt. Will man bei der Entspannung einen so starken Temperaturabfall bewirken, daß die Hilfsluft mit einem Schlage von der Temperatur der umgebenden Luft auf das Minimum gekühlt wird, so genügt es, die komprimierte Hilfsluft direkt in den Entspanner zu schicken und die entspannte Luft, gemischt mit dampffreier Luft in die Rückleitung des Austauschapparates gehen zu lassen. Die durch die Kondensation der Flüssigkeiten entwickelte Wärme genügt, um die ganze Luft der Rückleitung zu erhitzen und so ohne besonderen Austauschapparat die ganze Kälte der Entspannung auszunutzen. In der Zeichnung bedeutet A den Austauschapparat, den die zu behandelnde Luft von unten nach oben in den Röhren durchstreicht. Die Luft wird durch den Ventilator V in Bewegung gesetzt, die kondensierten Dämpfe sammeln sich als Flüssigkeit in B. an. Was tropfenförmig entweicht, wird in dem Reinigungsapparat N zurückgehalten. Die von Dämpfen befreite Luft geht durch T von oben nach unten in den Austauschapparat und mischt sich mit der entspannten und kalt durch T 1 zugeführten Hilfsluft. Die Hilfsluft, die hauptsächlich durch T 2 entnommen wird, tritt unten an dem Austauschapparat aus, wird in C komprimiert und in D entspannt. Die wiedergewonnene Energie wird hauptsächlich dem Kompressor wieder zugeführt. Die Erzeugung der Kälte durch einmalige Entspannung auf die Minimaltemperatur wird ziemlich kostspielig. Billiger arbeitet man, wenn man die Hilfsluft in zwei Teile teilt und den einen verhältnismäßig stark komprimiert, etwa auf 12 Atmosphären und durch Entspannung Temperaturen von ungefähr —100° erzeugt und damit den oberen Teil der Rückleitung des Austauschapparates versorgt. Den anderen Teil komprimiert man nur auf etwa 3 Atmosphären, entspannt ihn und läßt ihn mit einer Temperatur von ungefähr —30° in das untere Drittel der Rückleitung des Austauschapparates eintreten. Dieser zweite Teil liefert beinahe die Kosten für die Kälteerzeugung für die Kondensation der wenigst flüchtigen Bestandteile der zu behandelnden Luft. S.



Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R. P. 239071 vom 1. 6. 1910. Société des Celluloses Planchon in Lyon. Verfahren zur Verstärkung von Glanzstoff z. B. aus Kollodium o. dgl., sogenannter Eklatine, durch Stoffe von genügender Festigkeit, wie Mull, Tüll o. dgl. Das seit einiger Zeit unter dem Namen „Eklatine" in den Handel gebrachte Erzeugnis, ein glänzender Stoff, der einfach aus einer Kollodiumhaut besteht, die aus Baumwollstaub gewonnen und durch Denitrieren unverbrennbar gemacht ist, weist den Uebelstand auf, daß es sich, da es weder Kette noch Einschlag besitzt, der Nähnadel gegenüber nicht widerstandsfähig zeigt. Wird nur ein geringer Zug auf die Fäden, in denen der Stoff genäht wird, ausgeübt, so schlitzt und reißt die Eklatine. Nach der Erfindung wird dieser Mißstand dadurch behoben, daß dem Eklatinestoff ein Stoff oder ein Gewebe in der Weise einverleibt wird, daß es sich mit der Eklatine während der Herstellung und auch nachher vollkommen verbindet. Zu diesem Zwecke stellt man in bekannter Weise ein Häutchen aus Zelluloseester in der Weise her, daß man auf einer polierten Oberfläche eine regelmäßig ausgebreitete Schicht einer Lösung des betreffenden Zelluloseesters verdampft. Das so gewonnene Häutchen wird durch ein Lösungsmittel oberflächlich erweicht und der Verstärkungsstoff wie Mull, Tüll oder dergl. wird in die erweichte Schicht eingebettet. Dabei bleibt die Eklatine mit der Seite, die später als Schaufläche dient, mit der polierten Auftragsfläche verbunden. Dadurch wird der Hochglanz der Schaufläche mit Sicherheit aufrechterhalten. Die verstärkte Eklatine wird nach ihrer Ablösung von der Fläche und, falls eine solche erforderlich, nach der Denitriernng einem Bleichprozeß unterworfen, gefärbt, in beliebige Formen geschnitten, eventuell gepreßt, gaufriert oder gelocht usw. S.

Französisches Patent 431681 vom 28. 6. 11. Ch.-C. Leclaire. Spinnvorrichtung zur Herstellung gezwirnter künstlicher Fäden. Bei der neuen Vorrichtung dreht sich die die Viskose oder eine andere zu verspinnende Flüssigkeit zuführende Röhre mit derselben Geschwindigkeit und in demselben Sinne wie das mit der Fällflüssigkeit gefüllte Gefäß, welches die aus der Spinndüse austretenden Fäden durchlaufen müssen. Die Fällflüssigkeit ist auf diese Weise den aus der Spinndüse austretenden Flüssigkeitsstrahlen gegenüber bewegungslos, erreicht sicher alle Teile der Flüssigkeitsstrahlen in dem Maße, wie diese sich bilden und wirkt auf alle Fäden ebenso stark ein als wenn die Spinndüse fest wäre. Die Fällflüssigkeit wird dauernd zugeführt und gelangt in das sie aufnehmende Gefäß von der Mitte der Spinndüse aus. Durch Zentrifugalkraft getrieben erreicht sie sicher alle Flüssigkeitsstrahlen bei ihrem Austritt aus der Spinndüse. Die Spinnvorrichtung sitzt auf der drehbaren

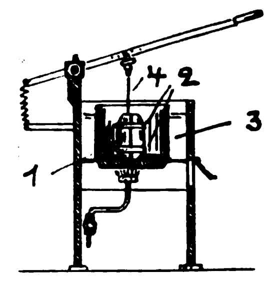


Welle 4, die mittels des Reibungskegels 3 mit der rotierenden Welle A gekuppelt werden kann. Ein- und Ausrücken erfolgt mittels des Hebels 9 und der Gabel 8, die an dem Stift 7 angreift. Die Welle 4 ist in ihrem oberen Teil mit einer Längsbohrung versehen, an ihrem oberen Ende trägt sie die Spinndüse 5 und das Gefäß für die Fällflüssigkeit 6. Die Fällflüssigkeit wird von der Leitung 16 aus durch das hohle Rohr 12 dem Innern der Spinndüse zugeführt. Die Spinnöffnungen liegen in einem Kreise und werden durch Löcher 14 gebildet. Die zu verspinnende Flüssigkeit wird von der Leitung 19 über die Bohrung 17 zu den Spinnöffnungen geleitet, die Fällflüssigkeit tritt durch Oeffnungen aus, die konzentrisch zu den Löchern 14 angeordnet sind. Das Gefäß 6 hat einen abnehmbaren Deckel 21, der in der Mitte ein Loch 22 hat, welches kleiner als die Spinndüse ist und zum Durchtritt des Fadenbündels dient. Der innere Rand des Deckels schließt durch eine Gummidichtung dicht mit der Wand des Gefäßes 6, der äußere Rand 25 hat einen Ueberlauf nach dem festen Gefäß 26 oder nach einem Ablauf, der sich um 6 herumzieht und durch das Rohr 27 mit dem Behälter für die Fällflüssigkeit in Verbindung steht. Gearbeitet wird in folgender Weise: Während Spinndüse und Gefäß 6 sich nicht drehen, läßt man Viskose durch die Löcher 14 austreten und Fällflüssigkeit durch die Oeffnung 12 nach 6 fließen. Es bildet sich in 6 ein Fadenbündel, das der Arbeiter durch die Oeffnung 22 des Deckels 21 herauszieht und auf die Spule wickelt. Nach Aufsetzen des Deckels 21 auf die Dichtung 24 ergiesst sich die aus der Oeffnung 22 austretende Fällflüssigkeit in den äußeren festen Behälter 26 und geht zum Gefäß für die Fällflüssigkeit zurück. In diesem Augenblick kuppelt man 4 und 3 und die Spinndüse sowie das Gefäß 6 beginnen sich mit derselben Geschwindigkeit zu drehen. Die Fällflüssigkeit befindet sich so den aus den Löchern 14 austretenden Viskosefäden gegenüber in Ruhe, erreicht sie gleichmäßig während ihres Ganges von der Mitte der Spinndüse nach der Peripherie und vom Niveau der Spinndüse nach der Oeffnung 22. Diese innige Berührung der Fällflüssigkeit mit den Viskosefäden ist zur Bildung der Fäden, ehe sie nach 22 gelangen, sehr nützlich. S.

Amerikanisches Patent 1010222 vom 28. 11. 1911. B. Borzykowski. Herstellung künstlicher Borsten. Das Patent entspricht dem französischen Patent 424428, vergl. Kunststoffe, 1. Jahrgang, Nr. 17, Seite 339. S.

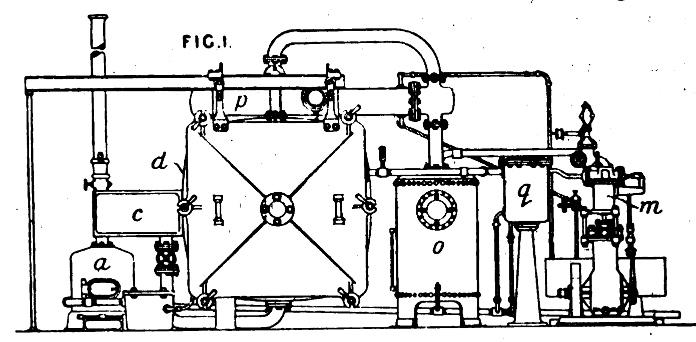
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

Französisches Patent Nr. 431860. Firma E. Gerspacher in Oesterreich. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Mustern auf Zelluloidröhren. Das Zelluloidrohr wird in eine zweiteilige Form 1 gebracht, die durch Ringe 2 geschlossen wird und entsprechend dem herzustellenden Muster graviert ist. In einem Heißwasserbehälter 3, der mittels Gasflammen erhitzt wird, wird die Form so weit erwärmt, daß das Zelluloid plastisch wird. Hierauf preßt man die Rohrwandungen mittels eines in das Rohr eingeführten, konischen Dornes 4 gegen die Formwandungen, so daß sich das Muster einprägt. Nach dem Abkühlen der Form wird der Dorn 4 herausgezogen und die Form geöffnet. H.



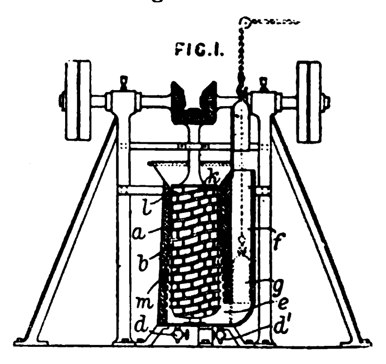
Schweizerisches Patent Nr. 52117. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland). Verfahren zur Darstellung einer kautschukartigen Substanz. Man erwärmt Isopren eventuell in Gegenwart eines Verdünnungsmittels oder einer alkalisch wirkenden Substanz (alkoholische Natronlauge). K.

Britisches Patent Nr. 21634 v. J. 1910. Jose Simao Da Costa in Belem (Brasilien) und Robert Bridge in Castleton (Lancaster). Verfahren und Vorrichtung zum Räuchern und Trocknen von Rohkautschukfellen. Die Kautschukfelle werden in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet, in den Rauch aus einem Räucherofen eingeleitet wird. Der Kautschuk wird daher während des Trocknens einer Räucherung unter-

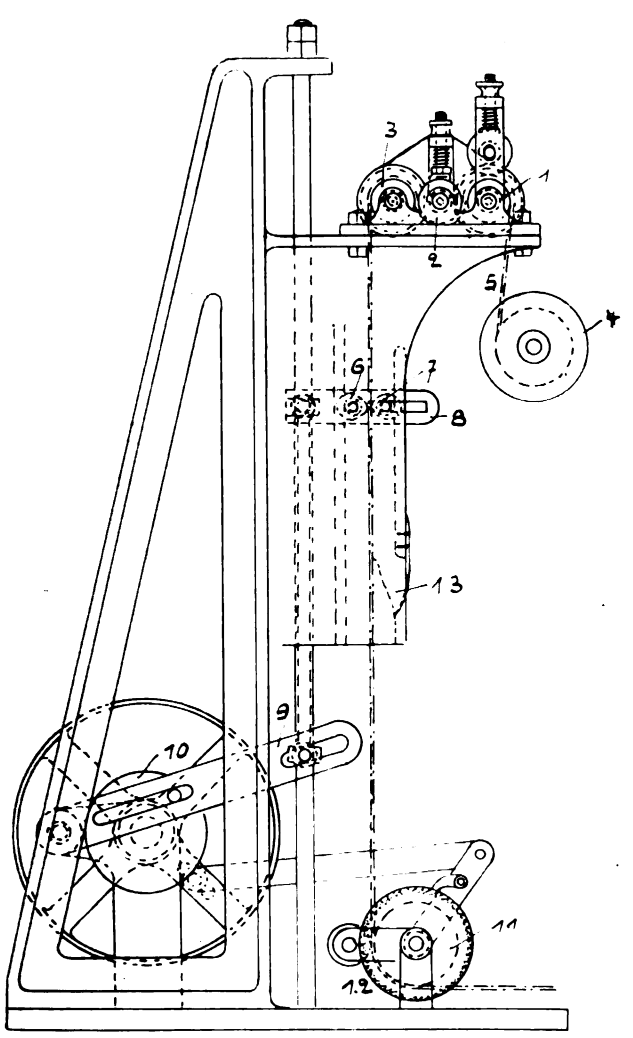


worfen. Der Rauch aus dem Ofen *a* strömt durch einen Reiniger *c* und tritt sodann von unten in den Trockenschrank A ein. In diesem sind die Kautschukfelle in der üblichen Weise auf Heizplatten angeordnet. Luft und Rauch, sowie den sich bildenden Wasserdampf saugt die Dampfpumpe m beständig ab. Im Oberflächenkondensator p wird der Dampf niedergeschlagen und sammelt sich im Aufnehmer *o*. Der Abdampf der Maschine wird zur Heizung benutzt, nachdem er den Oelabschneider 9 passiert hat. H.

Britisches Patent Nr. 22201 v. J. 1910. L. Norzagaray in London. Maschine zum Gewinnen von Kautschuk aus Pflanzenteilen, sowie zum Reinigen, Mischen oder Koagulieren von Kautschuk. In einem kegelförmigen Gehäuse a mit schraubenförmigen Nuten b läuft ein Mahlkörper k um, auf dem schraubenförmige Rippen l und Zähne m angeordnet sind. Oben wird Wasser in das Gehäuse eingelassen, das unten durch Hähne A und A 1 wieder abfließen kann. Den Kautschuk oder die Pflanzenteile bringt man in den seitlichen Kanal f, aus dem sie unter der Wirkung des Gewichts g durch Oeffnung e in das Gehäuse eintreten. In diesem werden sie allmählich nach oben befördert und hierbei von den Unreinigkeiten befreit. Das Gehäuse a kann auch von einem Heiz- oder Kühlmantel umgeben und an Stelle der Gewichtsförderung eine Schnecke angeordnet sein. Zum Koagulieren werden die Hähne d d [1] geschlossen, darauf wird ein Koaguliermittel in das Gehäuse gefüllt, der Mahlkörper in Umdrehung versetzt und die Kautschukmilch durch Kanal f eingelassen. H.

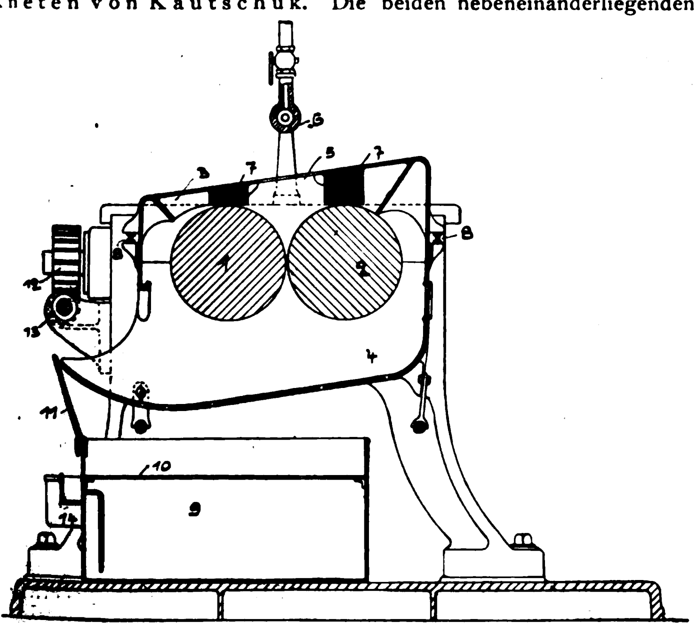


Britisches Patent Nr. 9197 v. J. 1911. Charles James Beaver in Rangemoor (Chester) und Ernest Alexander Claremont in Old Trafford bei Manchester. Verfahren und Vorrichtung, um Platten, Fäden oder Bänder aus Kautschuk widerstandsfähig zu machen. Platten, Fäden, Bänder oder ähnliche Gegenstäude aus Kautschuk sollen ohne Vulkanisation dadurch widerstandsfähig gemacht werden, daß sie abwechselnd gestreckt und entlastet werden; beides soll sehr schnell erfolgen. Die



hierzu dienende Vorrichtung weist Walzen 1, 2, 3 auf, über welche der von Rolle 4 sich abwickelnde Kautschukstreifen 5 geführt wird. Er gelangt dann zwischen federnde Greifer 6, 7, die an einem Schlitten 8 sitzen, welcher mittels Hebel 9 von der Kurbelscheibe 10 auf- und abwärts bewegt wird. Der Streifen wird endlich auf eine Trommel 11 gewickelt, die durch eine Schaltvorrichtung 12, welche ihren Antrieb ebenfalls von der Welle der Kurbelscheibe 10 erhält, absatzweise gedreht wird. Der Kautschuk wird von den Greifern 6, 7 ergriffen und um ein gewisses Stück gestreckt, dann wird Greifer 7 durch Führung 13 von Greifer 6 entfernt, so daß der Kautschuk entlastet wird und wieder in die frühere Form zurückfedern kann. Inzwischen sind die Greifer nach oben bewegt worden, fassen den Kautschuk von neuem und strecken ihn bei der darauffolgenden Abwärtsbewegung. Während diese Behandlung fortgesetzt wird, wickelt die Schaltvorrichtung 12 den Streifen 5 langsam auf. H.

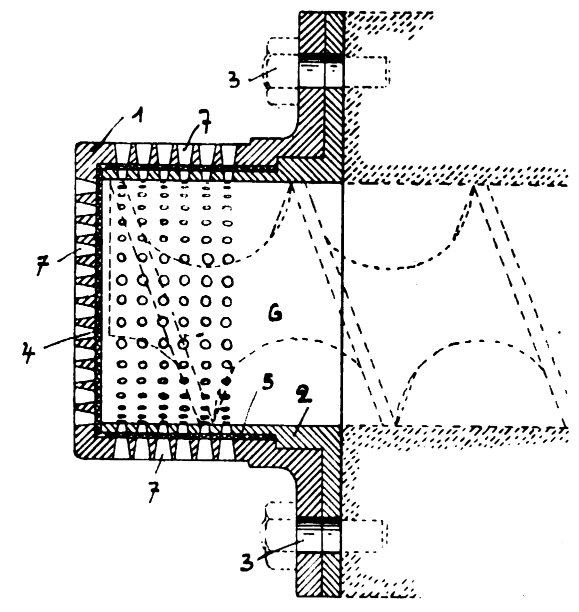
Britisches Patent Nr. 9600 v. J. 1911 Robert Bridge in Castleton (Lancaster) Maschine zum Waschen und Kneten von Kautschuk. Die beiden nebeneinanderliegenden



Walzen 1 und 2 werden von zwei zusammenpassenden Gehäusen 3 und 4 umgeben. In dem Gehäuse 3 ist eine Oeffnung 5 vorgesehen, durch die der Kautschuk zwischen die Walzen gegeben wird. Oberhalb dieser Oeffnung befindet sich das Spritzrohr 6 mit Löchern oder einem verstellbaren Längsschlitz, aus dem das Waschwasser ausfließt. Ueber den Walzen sind in Kammern am Gehäuse 3 Körper 7 aus porösem Stoff angebracht, welche aus den Walzenlagern austretendes Oel aufsaugen, sodaß es nicht zu dem Kautschuk gelangen kann. Das untere Gehäuse 4 ist oben mit einem erweiterten Rand versehen, in den das Gehäuse 3 genau passt, so daß Wasser zwischen beiden nicht aus der Maschine heraustreten kann. Durch Schrauben 8 kann das Gehäuse 3 genau eingestellt werden. Der Boden des Gehäuses 4 ist durchlöchert, das abfließende Wasser gelangt mit den Verunreinigungen usw. in einen Trog 9, der durch Sieb 10 in zwei Teile geteilt ist. Der untere trägt einen Ueberlauf 14, aus dem das Wasser aus Trog 9 nur von unten ablaufen kann, so daß etwa in den Trog geratene Kautschukteilchen zurückgehalten werden. Zwischen Gehäuse 4 und Trog 9 sitzt eine leicht abnehmbare Platte 11, die das Herausspritzen von Wasser verhindert. Die Einstellung der Walzen erfolgt mittels Schrauben, die durch Schneckenräder 12 und Schnecken 13 gedreht werden. Die im Walzengestell sitzenden Muttern der Stellschrauben können leicht ausgewechselt werden. H.

Britisches Patent Nr. 17125/1911, Firma W. Hiestrich Nachf. in Hamburg. Apparat zur Extraktion von Kautschuk. Zwischen dem Sieb am Ende der Vorrichtung und den im Innern des Apparates rotierenden Messern ist eine Platte vorgesehen, die verhindern soll, daß Stücke von Kautschuk in die Siebmaschen gedrückt werden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1007016. James W. Weir in Bridgeport (Connecticut). Kopf für Pressen zum Reinigen von Kautschukmasse. Der Pressenkopf besteht aus zwei Teilen 1 und 2, die durch die gleichen Schrauben 3 an der Presse



befestigt werden. Zwischen beiden sind die Siebe 4 und 5 angeordnet. Die zu reinigende Kautschukmasse wird mittels der Schnecke 6 durch die Siebe 4 und 5 hindurchgepreßt und tritt aus den Löchern 7 heraus, während Fremdkörper durch die Siebe zurückgehalten werden. Zur Entfernung dieser kann der Pressenkopf leicht abgenommen und in seine Teile zerlegt werden. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1911 und den Vorjahren. Im abgelaufenen Geschäftsjahre hat sich die bereits im Jahre 1910 eingetretene Steigerung der Umsätze weiter vermehrt. Diese Tatsache trifft für fast alle Industriezweige zu. Auf der anderen Seite ist aber festzustellen, daß trotz des steigenden Umsatzes der Geschäftsgewinn im Jahre 1911 verhältnismäßig kleiner gewesen ist, als in sonstigen Jahren. In erster Linie ist dieser Rückgang des finanziellen Erfolges auf die gesteigerten Preise für die Rohstoffe sowie auf die erhöhten Ausgaben für Löhne zurückzuführen, wohingegen es sich auf der anderen Seite nicht immer ermöglichen ließ, die Verkaufspreise für die fertigen Fabrikate entsprechend zu erhöhen. Leider fehlte es auch im Jahre 1911 nicht an vereinzelten Bestrebungen, diesen Ausfall am Gewinn unter Zuhilfenahme bedenklicher Mittel wie Preisunterbietungen usw. wieder auszugleichen. Vielleicht noch mehr als die Unsicherheit der politischen Weltlage hat die Teuerung der Lebensmittel auf den Warenumsatz einen unliebsamen Einfluß ausgeübt. Dies gilt nicht nur für den Absatz im

Inlande, sondern zum Teil auch für den Export, da nicht nur Deutschland, sondern auch andere europäische Länder durch die Lebensmittelteuerung stark zu leiden hatten. Es liegt auf der Hand, daß Mehrausgaben, die der Bevölkerung durch die gesteigerte Lebenshaltung auferlegt werden, auf anderen Gebieten zu einer Einschränkung zwingen und daß in solchen Zeiten die Ausgaben für weniger notwendige Anschaffungen auf ein möglichst geringes Maß herabgesetzt werden. Der deutsche Außenhandel hatte im Jahre 1911 in der Einfuhr einen Wert von 9812 Millionen Mark gegen 9306 Millionen Mark im Jahre 1910. Die Ausfuhr bewertete sich im Jahre 1911 auf 8220 Millionen Mark, gegen 7644 Millionen Mark im Vorjahre. Bei einem Gesamtumsatz von 18032 Millionen Mark sind für die deutsche Industrie die handelspolitischen Beziehungen zum Auslande ein Punkt der größten Wichtigkeit, auch für solche Zweige, die am Außenhandel direkt weniger beteiligt sind. Aus den nachstehenden Uebersichten ist zu ersehen, wie sich in den letzten Jahren der deutsche Außenhandel mit den für uns in Frage kommenden Erzeugnissen im einzelnen gestaltet hat. Die Wertangaben verstehen sich in 1000 Mark. Die Angabe 100 bei den Werten bedeutet demgemäß 100000 Mark. Die Wertzahlen für das Jahr 1911 sind in der Einfuhr unter Zugrundelegung der Durchschnittswerte für das Jahr 1910 berechnet worden. Die Durchschnittswerte für das Jahr 1911 werden erst im Laufe des nächsten Monats von dem handelsstatistischen Beirat festgestellt. Die Ausfuhrwerte des Jahres 1911 sind von den Versendern angemeldet worden. Die Gewichtsangaben verstehen sich in Doppelzentner netto. Für das Jahr 1911 lassen sich noch nicht alle Angaben machen, wie für das Jahr 1910. Nach Lage der amtlichen Handelsstatistik lassen sich die Wertangaben bei den einzelnen Erzeugnissen in der Einfuhr und Ausfuhr jetzt nur für die Gesamteinfuhrzahlen und die Gesamtausfuhrzahlen geben.

Bei den Herkunftsländern und den Bestimmungsländern lassen sich zahlenmäßige Angaben nur bezüglich der Gewichte machen und zwar auch nur bei einigen der hauptsächlichsten. Ein Punkt zeigt an, daß die entsprechende Angabe nach Lage unserer amtlichen Handelsstatistik noch nicht gegeben werden kann. Ein Strich bedeutet, daß eine Einfuhr oder Ausfuhr überhaupt nicht stattgefunden hat. Als Land der Herkunft ist das Land anzusehen, in dem die Ware in derjenigen Beschaffenheit erzeugt oder hergestellt ist, in der sie zur Einfuhr gelangt. Als Land der Bestimmung ist dasjenige Land anzumelden, für dessen Gebrauch die Ware bestimmt ist.

Künstliche Seide.

Statistische Nummer 394a. **Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, ungefärbt.**

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	16822	15684	14443
	Wert	21869	20389	21665
Davon aus:				
Belgien	Dz.	12037	10920	8239
	Wert	.	14196	12359
Frankreich	Dz.	907	659	776
	Wert	.	857	1164
Großbritannien	Dz.	238	467	492
	Wert	.	607	738
Italien	Dz.	719	519	505
	Wert	.	675	758
Oesterreich-Ungarn	Dz.	1977	1966	2692
	Wert	.	2556	4038
Schweiz	Dz.	922	1093	1708
	Wert	.	1421	2562
Ausfuhr im ganzen	Dz.	5170	5639	5374
	Wert	6108	6831	7411
Davon nach:				
Belgien	Dz.	346	235	218
	Wert	.	329	301
Großbritannien	Dz.	380	459	255
	Wert	.	609	352
Italien	Dz.	959	711	332
	Wert	.	703	458
Oesterreich-Ungarn	Dz.	962	838	710
	Wert	.	1194	979
Rußland in Europa	Dz.	.	21	16
	Wert	.	40	22
Schweiz	Dz.	382	818	548
	Wert	.	350	756
Britisch-Indien	Dz.	.	15	16
	Wert	.	12	22
Japan	Dz.	212	235	435
	Wert	.	222	600
Brasilien	Dz.	.	8	11
	Wert	.	9	15
Mexiko	Dz.	.	22	8
	Wert	.	30	11
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1683	2213	2792
	Wert	.	3240	3850

Statistische Nummer 394b. **Künstliche Seide, ungezwirnt oder einmal gezwirnt, gefärbt (auch weiß gefärbt.)**

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	276	215	85
	Wert	414	323	145
Davon aus:				
Belgien	Dz.	.	92	17
	Wert	.	138	29
Frankreich	Dz.	94	66	22
	Wert	.	99	38
Großbritannien	Dz.	.	9	3
	Wert	.	14	5
Italien	Dz.	.	6	2
	Wert	.	9	3
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	18	11
	Wert	.	27	19
Schweiz	Dz.	27	22	30
	Wert	.	33	51
Ausfuhr im ganzen	Dz.	760	901	1670
	Wert	1155	1438	2796
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	26	22
	Wert	.	28	37
Dänemark	Dz.	29	34	78
	Wert	.	57	131
Großbritannien	Dz.	.	6	9
	Wert	.	12	15
Italien	Dz.	.	23	33
	Wert	.	29	55
Oesterreich-Ungarn	Dz.	150	201	120
	Wert	.	378	201
Rußland in Europa	Dz.	.	10	26
	Wert	.	13	44
Schweden	Dz.	.	14	20
	Wert	.	27	33
Schweiz	Dz.	164	163	137
	Wert	.	274	229
Portugal	Dz.	.	18	29
	Wert	.	30	49
Japan	Dz.	—	—	67
	Wert	—	—	112
Brasilien	Dz.	.	9	5
	Wert	.	14	8
Mexiko	Dz.	.	11	6
	Wert	.	17	10
Kanada	Dz.	.	13	5
	Wert	.	20	8
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	219	361	1098
	Wert	.	523	1838

Statistische Nummer 395. **Künstliche Seide, einmal gezwirnt, ungefärbt oder gefärbt.**

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz	12	5	5
	Wert	18	8	9
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	5	2	3
	Wert	.	3	5
Schweiz	Dz.	3	2	1
	Wert	.	3	2
Ausfuhr im ganzen	Dz.	200	114	78
	Wert	248	171	148
Davon nach:				
Großbritannien	Dz.	.	1	9
	Wert	.	0	17
Oesterreich-Ungarn	Dz.	67	65	39
	Wert	.	98	74
Rußland in Europa	Dz.	51	21	17
	Wert	.	42	32
Schweiz	Dz.	.	3	—
	Wert	.	2	—
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	.	4	4
	Wert	.	5	8

Kampfer.

Statistische Nummer 99. **Kampfer, roh oder gereinigt; Manna (Mannazucker).**



	Maß-stab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	15275	14549	16356
	Wert	5224	4972	5283
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	.	615	696
	Wert	.	215	237
Italien	Dz.	372	530	372
	Wert	.	201	141
China	Dz.	.	1340	616
	Wert	.	456	210
Japan	Dz	14488	11937	14624
	Wert	.	4059	4680
Ausfuhr im ganzen	Dz.	3521	3109	4846
	Wert	1319	1110	1459
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	85	36
	Wert	.	24	11
Dänemark	Dz.	.	52	53
	Wert	.	19	16
Finnland	Dz.	.	30	52
	Wert	.	11	16
Frankreich	Dz.	.	28	1835
	Wert	.	16	552
Großbritannien	Dz.	.	116	365
	Wert	.	38	110
Italien	Dz	199	263	163
	Wert	.	84	49
Niederlande	Dz.	.	89	79
	Wert	.	29	24
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	127	107
	Wert	.	37	32
Rußland in Europa	Dz.	940	989	985
	Wert	.	353	296
Schweden	Dz.	.	63	90
	Wert	.	23	27
Schweiz	Dz.	.	79	66
	Wert	.	29	20
Portugal	Dz.	.	56	60
	Wert	.	21	18
Spanien	Dz.	.	180	122
	Wert	.	65	37
Türkei in Asien	Dz.	.	35	21
	Wert	.	13	6
Türkei in Europa	Dz.	.	28	29
	Wert	.	9	9
Britisch-Indien	Dz.	.	22	33
	Wert	.	11	10
Argentinien	Dz.	.	66	52
	Wert	.	25	16
Kolumbien	Dz.	.	29	22
	Wert	.	13	7
Mexiko	Dz.	.	114	109
	Wert	.	44	33
Venezuela	Dz.	.	30	19
	Wert	.	12	6
Chile	Dz.	.	26	15
	Wert	.	12	5
Brasilien	Dz	.	212	152
	Wert	.	84	46
Cuba	Dz.	.	27	38
	Wert	.	11	11
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	.	125	173
	Wert	.	46	52

Zelluloid.

Statistische Nummer 639a. Zellhorn (Zelluloid) und ähnliche Stoffe wie z. B. Galalith: rohe, ungeformte Stücke, rohe. geschnittene oder gezogene Blätter, Blöcke, Platten, Röhren oder Stäbe.

	Maß-stab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	5840	5310	4043
	Wert	2482	2257	1819
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	1585	1331	1136
	Wert	.	566	511
Großbritannien	Dz.	1373	1199	1367
	Wert	.	510	615
Italien	Dz.	.	177	23
	Wert	.	75	10
Oesterreich-Ungarn	Dz.	1194	1418	875
	Wert	.	603	394
Rußland in Europa	Dz.	1157	1029	541
	Wert	.	437	243
Schweden	Dz.	.	34	10
	Wert	.	14	4
Schweiz	Dz.	.	106	77
	Wert	.	45	35
Ausfuhr im ganzen	Dz.	23800	23873	18035
	Wert	9512	10146	8116
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	78	170
	Wert	.	33	77
Dänemark	Dz.	.	19	24
	Wert	.	8	11
Frankreich	Dz.	2005	2542	1318
	Wert	.	1080	593
Großbritannien	Dz	2117	2093	2493
	Wert	.	890	1122
Italien	Dz.	2801	2569	1778
	Wert	.	1092	800
Niederlande	Dz.	.	98	55
	Wert	.	42	25
Oesterreich-Ungarn	Dz.	9305	8057	5694
	Wert	.	3424	2562
Portugal	Dz.	.	46	32
	Wert	.	20	14
Rußland in Europa	Dz.	4092	4398	3309
	Wert	.	1869	1498
Schweden	Dz.	.	114	91
	Wert	.	48	41
Schweiz	Dz.	303	576	741
	Wert	.	245	334
Spanien	Dz.	.	264	217
	Wert	.	112	98
Türkei in Europa	Dz.	.	49	30
	Wert	.	21	14
China	Dz	.	213	63
	Wert	.	91	28
Japan	Dz.	2224	2577	1866
	Wert	.	1095	840
Argentinien	Dz.	.	67	58
	Wert	.	28	26
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	.	76	46
	Wert	.	32	21

639b. Zellhorn (Zelluloid) und ähnliche Stoffe, wie z. B. Galalith: geschliffene, mattierte, polierte oder in ähnlicher Weise an der Oberfläche bearbeitete Blätter, Platten, Röhren oder Stäbe, oder für Waren erkennbar vorgearbeitete Stücke, soweit sie nicht als Nachahmungen von Elfenbein oder Schildpatt anzusehen sind.

	Maß-stab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	285	337	173
	Wert	157	185	99
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	.	3	3
	Wert	.	2	2
Großbritannien	Dz.	132	109	126
	Wert	.	60	72
Oesterreich-Ungarn	Dz.	42	182	29
	Wert	.	100	17
Ausfuhr im ganzen	Dz.	6283	5673	4153
	Wert	2690	2837	2180
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	17	27
	Wert	.	9	14
Frankreich	Dz.	343	158	125
	Wert	.	78	66
Großbritannien	Dz.	1063	486	402
	Wert	.	242	211
Italien	Dz.	274	199	189
	Wert	.	99	99
Niederlande	Dz.	.	28	17
	Wert	.	14	9
Oesterreich-Ungarn	Dz.	2809	2351	1661
	Wert	.	1175	872
Rußland in Europa	Dz.	1197	1896	1188
	Wert	.	947	624
Schweden	Dz.	.	27	11
	Wert	.	14	6
Schweiz	Dz.	.	91	53
	Wert	.	46	28
Spanien	Dz.	.	55	29
	Wert	.	28	15
Japan	Dz.	221	247	205
	Wert	.	123	108
Argentinien	Dz.	.	16	143
	Wert	.	8	75
Kanada	Dz.	.	25	32
	Wert	.	13	17

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39b. B. 59472. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen. — Henry Bernstein in Philadelphia. — 14. VII. 10.

39b. A. 20173. Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen, sowie zur Extraktion von Kautschuk aus kautschukhaltigem Rohmaterial. — Dr. Géza Austerweil in Neuilly b. Paris. — 20. II. 11.

38h. G. 34685. Verfahren zur Behandlung von Kork zum Zwecke der Ausdehnung desselben in wasserfreier Atmosphäre. — Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen. — 3. VII. 11.

39b. H. 52909. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder unter Verwendung von Lederabfällen. — Hide-Ite Leather Co. in Boston. 7. I. 10.

12i. F. 32015. Verfahren zur direkten Darstellung von hochkonzentrierter Salpetersäure. — Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. — 17. III. 11.

39a. Z. 7162. Verfahren zum Gießen von Hohlkörpern. — Paul Zierow in Berlin — 24. I. 11.

55b. S. 33705. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus harzigem Holze unter Abscheidung von Terpentin und Harz, welche durch Erhitzen des Holzes in einem geschmolzenen Kessel ausgeschmolzen werden, worauf durch weitere Erwärmung und Vermischung mit Alkalien der Zellstoff dargestellt wird. — B. F. A. Saylor in Rome, Georgia, V. St. A. — 24. IV. 11.

29a. D. 22675. Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide, bei welcher die Fadenbildner gruppenweise auf Hilfsverteilern angeordnet sind. — Maurice Denis in Mons, Belg. — 27. XII. 09.

38h. R. 34505. Verfahren zum Konservieren und Schwerentflammbarmachung von Holz: Zus. z. Anm. R. 33704. — Grubenholzimprägnierung G. m. b. H., Berlin. — 13. XII. 11.

39a. M. 43265. Vorrichtung zum Ueberziehen von Webstoffen mit einer Schicht aus Gummi oder einem ähnlichen Stoff. — James Meade in Stoughton, Norfolk, Mass., V. St. A. — 27. XII. 10.

39b. B. 60937. Verfahren zur Herstellung von für die spätere Formgebung geeigneten Massen aus Kondensationsprodukten von Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Leo H. Baekeland, Yonkers, New York. — 25. XI. 10.

75c. M. 46536. Verstäuber für Lacke u. dgl. Flüssigkeiten. — Paul Müller, Jena. — 18. XII. 11.

75d. R. 33151. Verfahren zur Herstellung von Nachbildungen von Kunstverglasungen mit reliefartigen oder glatten, einfarbigen oder bunten Mustern. — Rheinische Buntpapierfabrik G.m.b.H., in Erkrat. — 5. V. 11.

39b. S. 34070. Verfahren zur Umwandlung von Kopalen in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche Masse. — Frau Anna Spiller, Wien. — 21. VI. 11.
Priorität aus der Anmeldung in Oesterreich vom 30. VI. 10 anerkannt.

39b. G. 35513. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. — Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich. — 20. XI. 11.

80a. L. 28633. Herstellung von gewellten Platten aus Faserstoffen und hydraulischen Bindemitteln. — Dr. G. Lotterhos in Berlin. — 27. XI. 08.

80b. Verwertung der Abfälle von Steinholzmassen. — Deutsche Xylolithfabrik Otto Sening u. Co. in Potschappel. — 28. X. 11.

81c. J. 13222. Tube für Klebstoffe, insbesondere für Chloroform-Mastixlösung mit Oeffnungsdraht. — S. Immenkamp in Chemnitz. — 16. XII. 10.

Erteilungen.

12o. 245180. Verfahren zur Darstellung von Butadiën und seinen Homologen. — Dr. Géza Austerweil in Neuilly b. Paris. — 2. VIII. 10.

29a. 245100. Kunstseiden-Spinnmaschine mit ausschwingbaren Düsenträgern. — La Soie de Basècles Soc. An. in Basècles. — 23. X. 10 (28. X. 09).

39a. 245108. Verfahren zur Herstellung von Billardbällen mit Zelluloidumhüllung. — Alonzo Burt in Albany, V. St. A. — 2. X. 09.

39a. 245148. Verfahren zur Herstellung gefärbter geformter Gegenstände aus künstlichen Harzen. — Rütgerswerke-A.-G. in Berlin. — 27. VIII. 10.

39b. 245325. Verfahren zur Herstellung von Linoleum-, Linkrusta- od. dgl. Massen. — Reis- und Handels-Akt.-Ges. in Bremen. — 28. XII. 10.

12i. 244840. Verfahren zur Absorption nitroser Gase. — Salpetersäure-Ind.-Ges. m. b. H. in Gelsenkirchen. — 18. XI. 10.

39a. 244971. Vorrichtung zum Formen von zerkleinertem vulkanisierten Gummi. — C. L. Wittewronge in Millwall (Engl.). — 1. IX. 10.

39a. 244972. Vorrichtung zur Herstellung hohler Kautschukbälle. — The New Eccles Rubber Works Ltd. in Eccles, Lancaster, Engl. — 20. XII. 10.

Gebrauchsmuster.

12e. 498886. Apparat zum innigen Vermischen pulver- oder teigförmiger Stoffe mit Flüssigkeiten, bzw. Auflösung derselben in diesen. — Kuno Franz in Höchst a. M. — 30. I. 12.

75c. 498707. Bestäubungsmaschine für die Spielwarenfabrikation. — A. Luthardt in Eisfeld. — 5. II. 12.

Oesterreich.

Aufgebote.

38d. A. 5706/09. Ingenieur M. Boucherie in Paris. — Verfahren zum Imprägnieren von Hölzern, insbesondere von solchen größerer Länge, bei welchen die lufterfüllten Hölzer nach dem Bedecken mit Tränkungsflüssigkeit einem höheren Druck ausgesetzt werden und die Flüssigkeit hierauf abgelassen wird, dadurch gekennzeichnet, daß bei stark geneigter bzw. mehr oder weniger aufrechter Stellung des Imprägnierzylinders und der darin der Länge nach eingesetzten Hölzer die Imprägnierflüssigkeit von unten her bis zur vollständigen Ausfüllung des freien Zylinderraumes wiederholt eingelassen und jedesmal unter starken Druck gesetzt, alsdann oben durch Freigabe einer großen Oeffnung plötzlich entspannt und nach Schließen der letztern unten nur teilweise abgesaugt wird, um über den oberen Enden der Hölzer eine Luftverdünnung zu erzeugen, so daß unter wiederholt auf ein und dasselbe Ende der Hölzer ausgeübten einseitig saugenden Wirkung der Luftverdünnung und der einseitig fortreißenden Wirkung der entspannten Flüssigkeit eine schrittweise Verschiebung des sich in den Hölzern bildenden Saftgasepolsters nach den oberen Enden der Hölzer hin erfolgt. — 21. VII. 09.

38d. A. 4518/11. Höntsch & Co. in Niedersetlitz. — Verfahren zum Konservieren von Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man die Körper mit Azetonöl (Gemisch von Mesityloxyd, Phoron, Capron u. dgl.) durchtränkt, wobei der Flüssigkeit nach Bedarf Harze und ähnliche Stoffe zugesetzt werden können. — 23. V. 11.

38d. A. 3406/10. Dr. Kreidl & Heller in Wien. — Verfahren zum Konservieren von Holz u. dergl., dadurch gekennzeichnet, daß als Imprägnierungsmittel die löslichen Salze der schweren Erdmetalle verwendet werden, welche im Holze in das unlösliche neutrale Fluorid übergeführt werden. — 26. IV. 10.

39b. A. 5772/11. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten durch Polymerisation von Isopren und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation unter Zusatz sehr geringer Mengen von Schwefel bewirkt. 3. VII. 11. (2. III. 11.)

39b. A. 2889/11. Dr. A. Bartels in Harburg a. E. — Verfahren zur Darstellung elastischer hornartiger Massen aus Kaseïn nach Stammanmeldung A 7404/10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknetung des Kaseïns unter Zusatz eines Härtemittels erfolgt. — 31. III. 11.

39b. A. 8769/11. Dr. E. F. Mathews und E. H. Strange in London. — Verfahren zur synthetischen Darstellung von Kautschuk und ähnlichen Stoffen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder eine Legierung, ein Gemenge oder Amalgam eines dieser Metalle auf Divinyl oder Isopren, ein Homolog oder Derivat desselben, gegebenenfalles in Gegenwart eines andern Metalles bezw. einer anderen Legierung zur Einwirkung gebracht wird. — 23. X. 11. (25. X. 10.)

39b. A. 1174/11. Albert Schleiffer in Wien. — Verfahren zur Extraktion von Harzen aus Rohkautschuk mit Phenol oder Kresolen gemäß Stammanmeldung A. 2406/10, gekennzeichnet durch die Anwendung von Temperaturen unter 50° C. — 8. II. 11.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. April 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 7

Fortschritte in der Herstellung von künstlichem Kautschuk.

Von Dipl.-Ing. Raßfeld.

Es ist etwa ein Jahr verflossen, seit Löwen[1]) am Ende seines Aufsatzes über künstlichen Kautschuk den Wunsch aussprach, es möchte sich bei der Herstellung von künstlichem Kautschuk der Erfolg schneller einstellen als beim Indigo. Wenn es auch jetzt noch recht verfrüht erscheinen muß, dem künstlichen Kautschuk ein allzu günstiges Horoskop zu stellen, so zeigen die zahlreichen seit Februar vorigen Jahres erschienenen Patentanmeldungen, Patenterteilungen und sonstigen Veröffentlichungen nicht nur, wie rege auf diesem Gebiet gearbeitet wird, sondern auch, daß wir dem Problem wissenschaftlich ein gut Stück näher gerückt sind. Daß damit schon sehr viel gewonnen ist, liegt auf der Hand und selbst die, die vor einem Jahre noch einen Wettkampf zwischen künstlichem und Naturkautschuk für ausgeschlossen hielten, müssen nach dem heutigen Stande der Arbeiten doch wohl zugeben, daß der künstliche Kautschuk sich zwar nicht, wie der Indigo, die Welt erobern wird, wohl aber preisdrückend wirken kann.

Nachdem durch Tilden schon und dann ferner durch die Arbeiten von Harries[2]) über den Naturkautschuk festgestellt war, daß das Kautschukkohlenwasserstoffmolekül durch Depolymerisation in Isopren zerfällt, wurden, wie bekannt,[3]) von mehreren Seiten zu ziemlich gleicher Zeit Wege entdeckt, auf denen, wie es scheint, auch in technisch leicht durchführbarer Weise eine Polymerisation des Isoprenmoleküls zum Kautschukmolekül gelang. Auch hier wurden im verflossenen Jahre einige neue Methoden entdeckt. (Siehe unten!) Demnach macht die Frage der Polymerisation weniger Schwierigkeiten, und es ist nach wie vor der springende Punkt der: wird es möglich sein, das zur Polymerisation nötige Ausgangsmaterial, das Isopren und Verwandte, billig genug herzustellen? Isopren und Verwandte! Daß auch Verwandte, chemisch gesprochen: Homologe, durch Polymerisation in Kautschukhomologe übergehen, das festgestellt und erkannt zu haben, darf man wohl mit als die wichtigste Entdeckung ansehen. Ja, ohne allzu große Optimisten zu sein, dürfen wir vielleicht gerade an diese Homologen besondere Hoffnungen knüpfen; denn Homologe, die sich chemisch gewöhnlich sehr ähnlich verhalten, pflegen oft sehr große physikalische Verschiedenheiten aufzuweisen. Es erscheint daher nicht unmöglich, daß diese Kautschukhomologen Eigenschaften besitzen werden, welche die Kunst-Kautschuke besonders wertvoll machen.

Auf zwei Wegen sucht man hauptsächlich Isopren und ähnliche Stoffe zu gewinnen: 1. indem man Naturprodukte, die das Isoprenmolekül enthalten, zu Isopren abbaut, und 2. indem man das Isoprenmolekül gewissermaßen „ab ovo" aufbaut d. h. leicht zugängliche Produkte so umwandelt, daß man durch Spaltung Isopren bezw. dessen Homologe erhält. Bisher war die technische Isoprengewinnung aus Naturprodukten (als technisch brauchbare Ausgangsmaterialien kommen die Terpentinöle in Betracht) infolge der schlechten Ausbeuten wenig versprechend; es geht daher, wie man deutlich sieht, das Bestreben dahin, Methoden zu finden, um die Ausbeute zu erhöhen. Während man früher[1]) Terpentinöldämpfe bei etwa 600° durch Röhren leitete und so das Terpentin-Kohlenwasserstoffmolekül aufspaltete, erhält man weitaus bessere Ausbeuten, wenn man statt bei gewöhnlichem Druck bei Unterdruck arbeitet. So leitet Silberrad[2]) Terpentinöldämpfe bei Unterdruck (20—30 mm vielleicht) durch Röhren, die auf 450—750° C. erhitzt sind. Die Ausbeute, die bei erstgenanntem Verfahren nur 2—3% beträgt, soll bei letzterer Ausführungsweise auf 25—50% steigen.

Noch bessere Ausbeuten ergibt ein ähnliches Verfahren, über das von Staudinger und Klewer[3]) und unabhängig von ihnen von Harries[4]) berichtet wird. Diese Forscher bewirken die Zersetzung der Terpentinöldämpfe nicht mittelst Durchleiten durch stark erhitzte Röhren, sondern durch Metalldrähte, die durch den elektrischen Strom auf Rotglut erhitzt sind. Hervorheben möchte ich, daß bei diesem Verfahren sofort ein reines Isopren in guter Ausbeute (60% und mehr)

[1]) Kunststoffe I 44; 65.
[2]) Ztschr. ang. Chem. 23; 703.
[3]) a. a. O.

[1]) Britisches Pat. 27 908/09.
[2]) D. R.-P. 240047.
[3]) Berichte d. Deutschen chem. Gesellschaft 44, 2212—15.
[4]) Annalen der Chemie Bd. 383; 228—9.



erzielt wird. Während Harries, wie es scheint, bei Atmosphärendruck arbeitet, benutzen die Erstgenannten ebenfalls das Vakuum. Ferner wurde durch die obengenannten Forscher festgestellt, daß diejenigen Terpentinöle die höchsten Ausbeuten ergeben, die am meisten Limonen und Dipenten (Cinen) enthalten. Daß das erstgenannte Verfahren so geringe Ausbeuten gibt, hat wohl seinen Grund darin, daß infolge der hohen Temperatur das primär entstandene Isopren sich wieder zu Dipenten polymerisiert. Beim Zerfall von Terpentindämpfen in Isopren findet, da ein Teil Terpentin zwei Teile Isopren ergibt, eine Volumvermehrung statt, d. h. mit anderen Worten: es erhöht sich der Druck! Nun ist aber andererseits die Siede- und Zerfalltemperatur vom Druck abhängig. Setzt man daher künstlich den Druck herab, d. h. arbeitet man bei Unterdruck und verdünnt so die Dämpfe, so sinkt die Zersetzungstemperatur; es kann daher, da die Polymerisation von Isopren zu Dipenten von der Temperatur abhängt, nicht so viel Dipenten gebildet werden, was den technischen Effekt höherer Ausbeuten ergibt.

a) Zerfall von Pinen in Isopren

```
               CH3                          CH3
                |                            |
                C                            C
              /   \                        /   \
   ______ HC        CH              H2C        CH
  |        |         |                          ||
  |   CH3>C          CH2    CH3-C=CH2          CH2
  |   CH3                         \
 CH2 ______      CH                CH2=CH
```

1 Mol. Pinen (Hauptbestandteil des Terpentinöls) in 2 Mol. Isopren

b) Polymerisierung von Isopren zu Dipenten,

```
                      CH2                          CH2
CH3                     \                         /   \
    >C - CH             CH            CH3           CH
CH3       ||     +      |                 >C-C.H    ||
         CH2           C.CH3  ......  CH3      |    C.CH3
                      /                       CH2   /
                   CH2                          \  /
                                                CH2
```

2 Mol. Isopren in 1 Mol. Dipenten

Von dem gleichen Gesichtspunkt, nämlich bei möglichst niederer Temperatur den Zerfall zu erzielen, geht auch Heinemann[1]) aus. Nur benutzt er die katalysierenden Eigenschaften von fein verteiltem Kupfer oder Silber. So leitet er Terpentinöldämpfe entweder über die feinverteilten Metalle oder auch, er läßt die Zersetzung in Gefäßen aus Kupfer bzw. Silber vor sich gehen. Dieser Forscher gibt an, daß so die Zersetzung schon bei 450 bis 480° C. erzielt wird, und die Ausbeute bis zu 50% betrage.

Da das Terpentinöl ziemlich hoch im Preise steht, so hat man auch versucht, die Rückstände der Terpentinölgewinnung, wie z. B. Kolophonium und Harz zu Isopren zu verarbeiten.[2]) Auch die verschiedenen Kopale, wie z. B. Manila-Kopal, Borneo-Kopal und vor allem die bei Kautschukreinigung abfallenden Kautschukharze sollen sich zur Isoprengewinnung eignen, indem man bei hoher Temperatur (250—450° C.) unter Luftabschluß destilliert.

Auch auf dem zweiten Wege, nämlich Aufbau des Isopren-Moleküls, sind wir im verflossenen Jahre dem Problem ein Stück näher gerückt. Und hierbei ist das wichtigste, daß Aufbauwege gefunden worden sind, die nicht so kompliziert sind, daß von vornherein auf eine technische Ausführbarkeit verzichtet werden müßte, also Wege, die nicht allein ein rein wissenschaftliches Interesse haben!

Allen voran schreiten hier wohl die Elberfelder Farbenfabriken, deren Chemiker eine Reihe Verfahren gefunden haben, die mehr oder weniger leicht zum Ziele führen. So benutzen Dr. F. Hoffmann und Mitarbeiter[1]) als Ausgangsmaterial das aus dem Steinkohlenteer wie auch dem Holzteer gewinnbare para-Kresol, das sich vom Toluol ebenso ableitet, wie das Phenol (Karbolsäure) vom Benzol.

```
      CH                 CH
  HC/    \CH         HC/    \CH
  HC\    /CH         HC\    /C.OH
      CH                 CH
    Benzol             Phenol

          CH                      CH
  CH3-C/    \CH         CH3-C/    \CH
     HC\    /CH            HC\    /C-OH
          CH                      CH
       Toluol                  p-Kresol
```

Das p-Kresol ist nun bei höherer Temperatur mit Wasserstoff, bei Gegenwart von feinverteiltem Nickel (Methode von Sabatier u. Senderens) behandelt, zu reduzieren zu einem Methyl-zyklohexanol, das seinerseits durch Oxydation eine Ringaufspaltung erleidet und in β-Methyl-Adipinsäure übergeht.

```
      C—CH3                       CH - CH3
    /     \                      /     \
  HC       CH                 H2C       CH2
  |        ||     + H4  -->    |         |
  HC       CH                 H2C       CH2
    \     /                      \     /
      C—OH                       CH -- OH
   Para-Kresol               Methyl-Zyklohexanol

                              CH2 . CH2 . COOH
                               |
 --> durch Oxydation in (β)   CH . CH . COOH
                               .     (α)
                              CH3
                          β . Methyl-Adipinsäure.
```

Die β-Methyl-adipinsäure kann nun in ein Diamid überführt werden, welches dann erschöpfend methyliert wird und schließlich Isopren ergibt. Für eine technische Darstellung aber würde sich dieser Weg nicht eignen, da er zu umständlich ist. Man ist daher bestrebt gewesen, einen kürzeren Weg zu finden, und es ist auch in letzter Zeit gelungen, vom Zyklohexanol direkt zu Isopren-Derivaten zu gelangen. So scheint uns denn der Steinkohlenteer, der ja im wahrsten Sinne des Wortes eine Goldgrube ist, auch noch den Kunst-Kautschuk zu bescheren.

Weitere Ausgangsmaterialien liefert dann der Holzgeist und Holzessig, nämlich das Formaldehyd und Aze-

[1]) Brit. Pat. 14040/10.

[2]) Brit. Patent 4620/1910 (Matthews u. Strange).

[1]) Pat. Anm. B. 28390.

ton. Die Elberfelder Farbenfabriken benutzen diese und kondensieren Formaldehyd und Azeton bei Gegenwart schwacher Säuren zu 2-Ketobutanol[1]) und erhalten hieraus durch Wasserabspaltung Methylenazeton, das schließlich in Isopren überführbar ist.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + H.COH \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

Azeton Formaldehyd Methylen-Azeton

Nach D. R.-P. 232612 ist das Methylenazeton auch darstellbar aus β-Acetylacrylsäure bei Destillation unter Atmosphärendruck oder Erhitzen mit Wasser im Autoklaven.

In den Fuselölen, die im Rohspiritus enthalten sind, haben wir nun ferner ein Ausgangsmaterial zur Isoprengewinnung. Diese Fuselöle sind ein Gemisch von Amylalkoholen, dessen hauptsächlichster Bestandteil das Isobutylcarbinol $(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2 \cdot OH$ ist. Dieser oder auch ein Gemisch von mehreren dieser Alkoholen gehen durch Einwirkung wasserentziehender Mittel in Amylen oder Isopentan über. $(CH_3)_2 \cdot C = CH_2 \cdot CH_3$. Diese spalten in Hitze direkt 2 Moleküle Wasserstoff zu Isopren, oder es werden durch Behandlung mit Halogenen (Cl, Br) erst Dihalogen-Isopentane gebildet, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren in Isopren übergehen.[2])

z. B.
$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \backslash\,/ \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2.OH \end{array} - H_2O \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \backslash\,/ \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + 2\,Br \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \backslash\,/ \\ CH \\ | \\ CH_2.Br \\ | \\ CH_2.Br \end{array} - 2\,HBr \rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \quad CH_3 \\ \backslash\,/ \\ CH \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array}$$

Dieser Weg ist nun technisch wenig aussichtsreich, da die Ausbeute an Isopren sehr dadurch beeinträchtigt wird, daß die Halogenwasserstoffabspaltung auch nach anderer Richtung unter Bildung von Nebenprodukten (z. B. Dimethylallylen) verlaufen kann. Daher ist das neue Verfahren von Harries[3]) besonders bemerkenswert. Dieser Forscher hat gefunden, daß die Dihalogen- und Halogenhydrinverbindungen des Isopentans unter Umgehung der Bildung von Dimethylallylen in guter Ausbeute Isopren ergeben, wenn man die Isopentanderivate über erhitzten Natronkalk destilliert. Als günstigste Temperatur gibt er 600° C. an.

Erwähnen möchte ich noch den von Perkin, Matthews & Strange eingeschlagenen Weg, die z. B. Azeton mit α. Halogenpropionsäurerester mit Hilfe von Zink zu einem α, β, β Trimethyl-β-oxypropionsäureester kondensieren, von diesem durch wasserentziehende Mittel Wasser abspalten unter Bildung von Trimethyl-acrylsäureestern, und dann nach Behandlung mit Halogen, unter Abspaltung von CO_2, 2HX (X ein Halogen) und Alkohol zum Isopren gelangen.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \cdot Br \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad\quad CH_3 \\ | \quad\quad\quad | \\ C \cdot OH - CH \\ | \quad\quad\quad | \\ CH \quad\quad COOC_2H_5 \end{array} - H_2O$$

α, β, β Trimethyl-oxyproprionsäureester

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad\quad | \\ C = C \\ | \quad\quad | \\ CH_3 \quad COOC_2H_5 \end{array} + Br_2 \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CBr - CBr \\ | \quad\quad | \\ CH_3 \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} CH_2 \quad CH_2 \\ \| \quad\quad \| \\ C - C \\ | \quad\quad \\ CH_3 \quad H. \end{array} + 2\,HBr + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Wie ich eingangs betonte, liegt schon ein außerordentlicher Fortschritt für die Herstellung von Kunst-Kautschuk in der Erkenntnis, daß nicht nur Isopren durch Polymerisation ein Kautschukkohlenwasserstoffmolekül zu bilden vermag, sondern auch eine Reihe ihm ähnlich konstituierter Körper. Das Isopren ist seinem chemischen Bau nach ein Abkömmling des 1.3 Butadiens[1]) $\overset{(1)}{CH_2}=\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{CH}=\overset{(4)}{CH_2}$

Butadien 1,3 Divinyl, Erythren[2])

$$\overset{(1)}{CH_2}=\overset{(2)}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{(3)}{CH}=\overset{(4)}{CH_2}$$ 2 Methylbutadien 1,3 od. Isopren

$$CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2$$ 2.3 Dimethylbutadien 1,3

$$\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}=CH-CH=CH_2$$ 1, Methylbutadien 1,3

Alle diese Körper enthalten die Kohlenstoffkette $C=C-C=C$, eine Kette von 4 C-Atomen mit 2 sog. „konjugierten" Doppelbindungen. Kohlenstoffe nun, die diese Kette enthalten, neigen zur Polymerisation unter Bildung von Kautschukhomologen. Zur Darstellung dieser Verbindungen eignen sich natürlich auch die oben beschriebenen Verfahren der Isopren-Darstellung, unter der Voraussetzung, daß das entsprechende Ausgangsmaterial gewählt wird. Doch sind noch andere Verfahren bekannt, die mir erwähnenswert erscheinen. So das Verfahren der Bad. Anilin- & Sodafabrik zur Herstellung des 2,3 Dimethylbutadien 1,3. Dieselben haben gefunden, daß 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien in guter Ausbeute entsteht, wenn man Pinakon oder Pinakolin bei 400° über Tonerdestückchen destilliert[3]), wobei zwei Mol. Wasser abgespalten werden.

(Pinakon ist z. B. nach D. R. P. 233894 darstellbar, indem man zwei Moleküle Azeton durch Zink zu Pinakon reduziert.)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ OC \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{c} H_2C \cdot H \quad\quad H \cdot CH_2 \\ \quad OH \quad\quad OH \\ C \;=\!=\; C \\ | \quad\quad\quad\quad | \\ CH_3 \quad\quad\quad CH_3 \end{array} - 2\,H_2O$$

2 Mol. Azeton Pinakon

[1]) Ztschr. f. ang. Chem. 24, 1505.

[2]) Brit. Patent 5932/10 (Perkin, Weizmann, Matthews & Strange).

[3]) D. R.-P. 243075 und 243076 siehe auch Kunststoffe II., 38.

[4]) Brit. Patent 5931/1910 (Perkin, Matthews u. Strange).

[1]) In Bezug auf die Nomenklatur verweise ich auf den Aufsatz von Loewen, Kunststoffe I. 44, 65.

[2]) Der Name Erythren rührt von seiner Darstellungsweise aus Erythrit und Ameisensäure her.

[3]) D. Patentanm. B. 57466 Kl. 12o.

$$\begin{array}{ccccc} & (1)\ CH_2 & & CH_2\ (4) & \\ & \| & & \| & \\ \rightarrow & (2)\ C & - & C\ (3) & \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & CH_3 & \end{array}$$

2 · 3 - Dimethyl-Butadien 1 · 3.

Hiermit wären die Fortschritte, die man in der Darstellung der Verbindungen, die zur Polymerisation zu Kautschuk und Kautschukhomologen neigen, gemacht hat, in großen Zügen geschildert. Es erübrigt sich noch, der neuen Methoden zu gedenken, die eine Polymerisation zu Kautschuk herbeiführen bzw. eine solche beschleunigen.

Nach dem D. R. P. 235 686 der Elberfelder Farbenfabriken findet eine Polymerisation zu Kautschuk und kautschukähnlichen Stoffen statt, wenn man Abkömmlinge der 1,3 Butadienkette unter Druck erhitzt und zwar mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalystisch wirkender Substanzen. Nach den Angaben der Patentschrift ist die Polymerisation eine Funktion der Temperatur und des Druckes (in 12 Stunden bei 200°, in ca. 3 Monaten bei 35°). Als katalytisch wirkend werden genannt Ameisensäure und Kreosot. Doch scheinen noch eine Menge anderer Substanzen den Polymerisationsvorgang zu bewirken. So benutzt z. B. Lilley[1]) Säuren und Säureanhydride, Hodkingson[2]) erhitzt mit Alkalimetallen, Nitriden vom Typus Mg_3N_2 unter Druck und erhält bei wenig über 100° eine kautschukartige Substanz, während Heinemann[3]) erst das Isopren in der Kälte mit Sauerstoff oder Ozon behandelt und dann erst unter Druck erhitzt.

Diese kurzen Andeutungen mögen genügen, um zu zeigen, wie mannigfaltig die Möglichkeiten sind, die zum gewünschten Ziele führen. Wird auch wohl niemals der Kunst-Kautschuk den natürlichen verdrängen, so haben wir doch nach allem ein Recht, zu hoffen, daß es der deutschen chemischen Industrie gelingen wird, einen Kautschuk auf den Markt zu bringen, der einerseits mit preisbestimmend wirken kann und andererseits unsere kautschukverarbeitende Industrie unabhängiger vom Ausland macht.

[1]) Brit. Pat. 29 277/1909.
[2]) Brit. Pat. 9219/1910.
[3]) Brit. Pat. 14041/1910.

Die Fabrikation des Kunstleders (Pegamoid).

Von Ingenieur Gustav Durst, Konstanz.

(Schluß.)

Das Auflösen erfolgt in ca. 2 m hohen Blechzylindern (Fig. 5) von 130 bis 140 cm Durchmesser, die auf niedrige Eisenfüße gestellt sind; oben befindet sich ein Mannloch mit aufschraubbarem Deckel zum Einbringen des Zelluloids und Lösungsmittels, unten ein Abgang

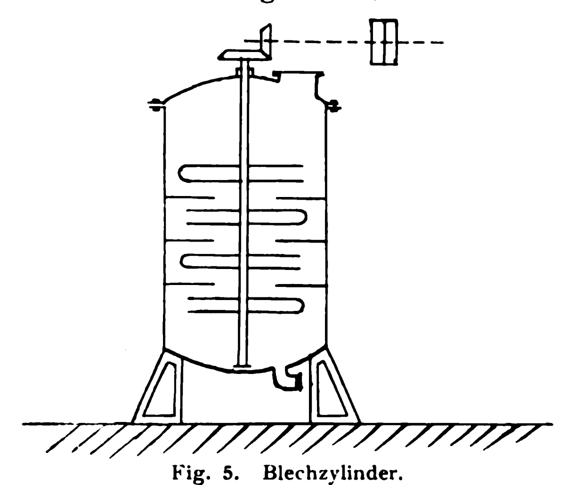


Fig. 5. Blechzylinder.

von ca. 14 cm Durchmesser mit einer vorliegenden schieberartig drehbaren Klappe; es ist dies nötig, da die Massen von außerordentlich dicker Konsistenz sind. Im Innern sind in der Mitte an einer vertikalen Achse eine ganze Reihe U-förmiger Flügel aus Stab- oder Rund-Eisen angebracht, während von der Zylinderwand zwischen dieselben (gleichfalls in radialer Richtung) Eisenstäbe hineinragen. Die Rührflügel drehen sich nun langsam (durch einfachen direkten Riemenantrieb und Konuszahnräder) und zerarbeiten die Masse vollständig, da die dicken Klumpen von den seitlichen Fangarmen den Rührarmen immer entgegengehalten werden. Die Beschickung der Zylinder muß sukzessive erfolgen, da sonst die Rührer vollständig gebremst würden. Man arbeitet praktisch mit so wenig Lösungsmittel als möglich, es entspricht dies Massen, die ungefähr 20 % Rückstand hinterlassen. Zur Beschickung wird zunächst ca. 300 kg Spiritus eingepumpt und 30 kg Zelluloidspäne zugesetzt, hierauf das Rührwerk in Betrieb gesetzt; im Verlauf von 12—14 Tagen werden nun die weiteren Quantitäten abwechselnd zugesetzt, im ganzen ca. 600 kg Spiritus und 130 kg Zelluloid auf einen Rührer. Nach vier Wochen ist die Masse fertig gerührt und homogen, so daß dieselbe in Verwendung genommen werden kann; doch empfiehlt es sich, die Masse in gut verschlossenen Blechzylindern noch einige Zeit lagern zu lassen, wobei ein Reifungsprozeß, der in einer noch besseren Lösung resp. Quellung des Zelluloids besteht, vor sich geht. Die Zusätze von Azeton etc. haben gleichfalls den Zweck, eine bessere Lösung zu erzielen; diese Zusätze dürfen erst gegen Ende des Rührprozesses gemacht werden, da sich sonst große gelatinierte Klumpen bilden, die durch den Rührer sehr schwer zu verteilen sind.

Diese Zusätze (man verwendet 5—10 % des angewendeten Spiritus) haben weiters den Zweck, die Masse feuchtigkeitsbeständiger zu machen. Der Spiritus hat die Tendenz, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, wobei seine Grädigkeit abnimmt, was die Qualität der Massen herabmindert; bei zuviel Feuchtigkeit scheidet sich die Nitrozellulose als weiße schwammige Masse aus; das später zuzusetzende Ricinusöl wirkt der Feuchtigkeitsaufnahme ebenfalls entgegen. Sollten die Massen aus ungewaschenen Abfällen erzeugt sein oder sonst Verunreinigungen enthalten, so werden dieselben durch feinmaschige Messingdrahtsiebe unter Vakuum filtriert.

Die Mineralfarben werden mit Ricinusöl zu ganz dicker Konsistenz angerieben; die Menge Ricinusöl muß hiebei immer für jede Farbe gleichmäßig beibehalten werden, um einen genauen Anhaltspunkt für die spätere Mischung zu haben, im Durchschnitt kommen 3—5 kg Oel auf 10 kg Farbe — es hängt dies vom spezifischen Gewicht der Farbe ab. Das Reiben erfolgt auf Walzenreibmaschinen (Fig. 6); meist sind drei Walzen aus Porphyr oder Hartstein in einer Ebene gelagert und durch Schraubendruck aneinandergepreßt; auf zwei Walzen sitzt ein Kasten auf, der die zu mahlenden Materialien enthält, während an der äussersten Walze ein Abstreifblech die geriebene Farbe abnimmt. Die Farbe wird mindestens

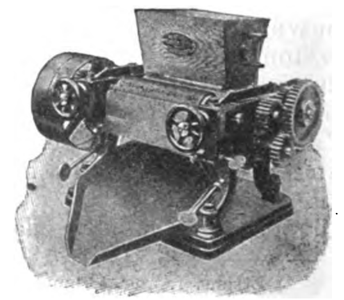


Fig. 6. Dreiwalzenstuhl von der Rheinischen Maschinenfabrik G. m. b. H., Neuß/Rhein.

2—3mal durchgerieben und ist eine gute Reibmaschine und ausreichendes Reiben unbedingte Voraussetzung, um schöne gleichmäßige Ware zu erzielen.

Betreffs der Mischungen werden (wie oben bemerkt) Farb- und Klarmassen unterschieden. Die Normalzusammensetzung ist im Rückstand der Farbmasse

25 % Zelluloid
35 „ Ricinusöl
40 „ trockene Farbe,

alles dem Gewichte nach gerechnet.

Beim Zusammensetzen der Masse muß dies natürlich umgerechnet werden; ein Beispiel wird dies sofort zeigen. Bei einer Masse, die nicht ganz 20 % Rückstand zeigte und einer Oelfarbe, die auf 10 kg Farbe 3 kg Oel enthält, mußten gemischt werden:

8,3 kg Masse
3,1 „ Oelfarbe
1,7 „ Ricinusöl.

Falls die Masse dünner aufgetragen werden soll, kann nun Spiritus oder sonstiges Lösungsmittel nach Belieben zugesetzt werden, an der Zusammensetzung des Rückstandes wird hierdurch nichts geändert.

Die Konzentration der Masse hängt hauptsächlich von der Menge Rückstand, die auf dem m² liegen bleiben soll, ab, soll weniger liegen bleiben, so verwendet man dünnere Massen. Beim Zusammenmischen der Massen verwendet man sogenannte Tellermühlen (Fig. 7), bei denen sich ein tellerförmiger flacher Konus, dessen Rand gezahnt ist, gegen einen unten offenen feststehenden Trichter bewegt, in den die Masse gefüllt wird; die Masse muß durch den feinen Spalt zwischen den beiden hindurch und wird durch ein Abstreichblech abgenommen. Im Innern des Trichters bewegen sich meist noch Rührflügel. Auf diesen Mühlen geht die Masse 3—4 mal durch und ist so absolut gleichmäßig und homogen.

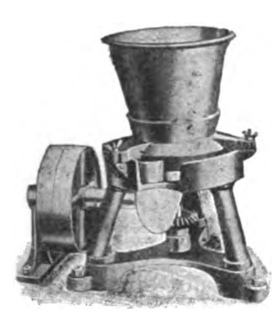


Fig. 7. Teller- oder Conusmühle, von der Rheinisch. Maschinenfabrik, G.m.b.H., Neuß/Rhein.

Für die Klarmasse verwendet man die Masse ohne jeden Zusatz, verdünnt nur nach Bedarf mit Spiritus und reibt durch die Tellermühle, bis das Ganze gleichmäßig ist.

Die diesem Teil des Betriebes folgende Laboratoriumskontrolle erstreckt sich auf die Rückstandsbestimmung der Massen, die für die Berechnung der Zusammensetzung außerordentlich wichtig ist und derart vorgenommen wird, daß ein Quantum auf einem Uhrglas möglichst flach verstrichen und rasch gewogen wird (des Verdunstens des Lösungsmittels halber) worauf im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Weiters ist die Farbausmusterung zu bewerkstelligen; man hält bei der Massenerzeugung selbstverständlich Abfälle gleicher Farbe möglichst zusammen und erhält so Massen roter, brauner Farbe etc., die je nach dem Mineralfarbzusatz mehr oder weniger durchsichtig sind (reine Zelluloidmassen sind schmutzig graugrün, transparent); durch Imitation des ganzen Fabrikationsvorganges im kleinen, muß nun der Einfluß dieser Färbung der Masse auf die Ware untersucht werden, um entsprechend nuanzieren zu können.

Bevor ich nun zur Besprechnung der Technik des Massenauftrages übergehe, ist noch einiges über Rückstandsart und Menge nachzutragen.

Was die Menge des Rückstands auf den Quadratmeter betrifft, so hat sich praktisch herausgestellt, daß auf jede bestimmte Rohwarensorte ein gewisses Minimalgewicht Rückstand per m² gebracht werden muß, um einerseits genügende Deckung der Rohware, andererseits genügende Bruchfestigkeit des Aufstrichs beim Biegen und Falten der Ware zu erzielen. Je schwerer die Rohware ist, umso größer muß auch die Rückstandsmenge per m² sein. Für die bei dem Abschnitt Rohware gegebenen Grenzeinstellungen derselben schwankt das Rückstandsgewicht per m² zwischen 50 und 130 g, wovon ca. ³/₄ aus Farbmassenrückstand, der Rest Klarmasse ist.

Es ist daher nötig, der Ware zuerst soviel Striche Farbmasse zu geben, bis die nötige Rückstandsmenge erreicht ist, hierauf die entsprechende Anzahl Striche Klarmasse. Von dieser Anordnung wird nur abgewichen, wenn besonders haltbare Ware hergestellt werden soll, worauf man zu unterst direkt auf das Gewebe bereits eine dünne Schichte Klarmasse bringt, da diese — wie bereits früher bemerkt — eine wesentlich bessere Verbindung des Aufstriches mit dem Gewebe ergibt. Man verwendet hiezu sehr verdünnte Massen bis zu 5 % Rückstand in kg.

Nach dem Aufstrich der Farbmasse wird die Ware am Rollkalander zum Glätten durchgenommen.

Die Technik des Streichens. Zum Streichen der Gewebe kommen für Kunstleder hauptsächlich zwei Maschinenarten in Betracht. 1. Die Spreedingmaschine (Fig. 8), bei der das starkgebremste Gewebe über zwei horizontal hintereinandergelagerte Walzen gezogen

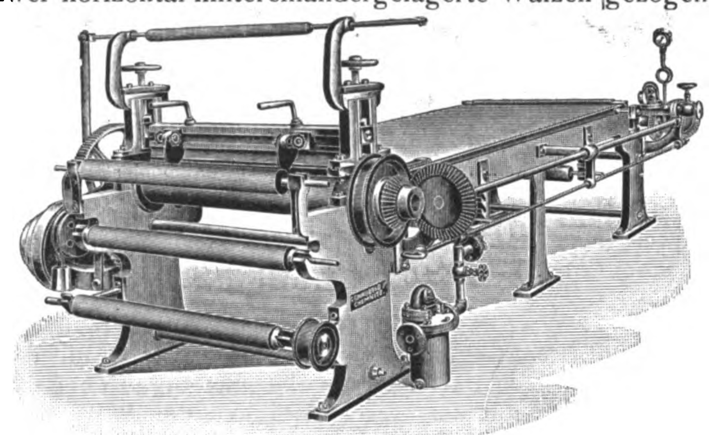


Fig. 8. Spreedingmaschine von C. G. Haubold jr. G. m. b. H., Chemnitz, zeigt speziell die Anordnung der Trockenplatten hinter der Maschine.

wird, während zwischen beiden Walzen ein vertikal verschiebbares und fixierbares Messer gegen die Ware gepreßt wird. Das Messer ist aus Holz mit starkem Stahlblech beschlagen und besitzt eine Reihe von Bohrungen oder eine Leitstange, an welcher zwei Flügel befestigt sind, die sich genau der Form zwischen Gewebebahn und Messer anpassen und genau an die Gewebekante gesetzt werden, um ein seitliches Abfließen der vom Messer abgestreiften Masse zu verhüten; eventuell noch herabtropfende Masse wird in kleinen untergestellten Schalen aufgefangen. Weiters gehört zur Maschine die Aufwickelvorrichtung, die nach der Trockenvorrichtung angebracht ist. Die Masse wird auf die Gewebebahn aufgetragen und staut sich vor dem Messer, das eine entsprechende Menge, die von dem Druck des Messers abhängig ist, liegen läßt. Der Druck des Messers ist nun wieder von der Spannung, das heißt von der Bremsung abhängig; die Ware muß oft sehr stark gebremst werden, was ein wesentlicher Nachteil dieser Maschine ist, da hiedurch sehr starker Breiteneinsprung eintritt, der, abgesehen davon, daß die Breite der fertigen Ware schwerer vorher zu bestimmen ist, den Nachteil hat, daß die langgezogene Ware im fertigen Zustand sich von Hand leicht in die Breite ziehen läßt, wobei Abreißen der Auftragschichte eintritt. Vorteile der Maschine sind die geringeren Unterhaltungs- und Anschaffungskosten, sowie Ersparnis an Arbeitslohn, da ein Mann die Maschine bedienen kann, da ein geringes seitliches Ab-



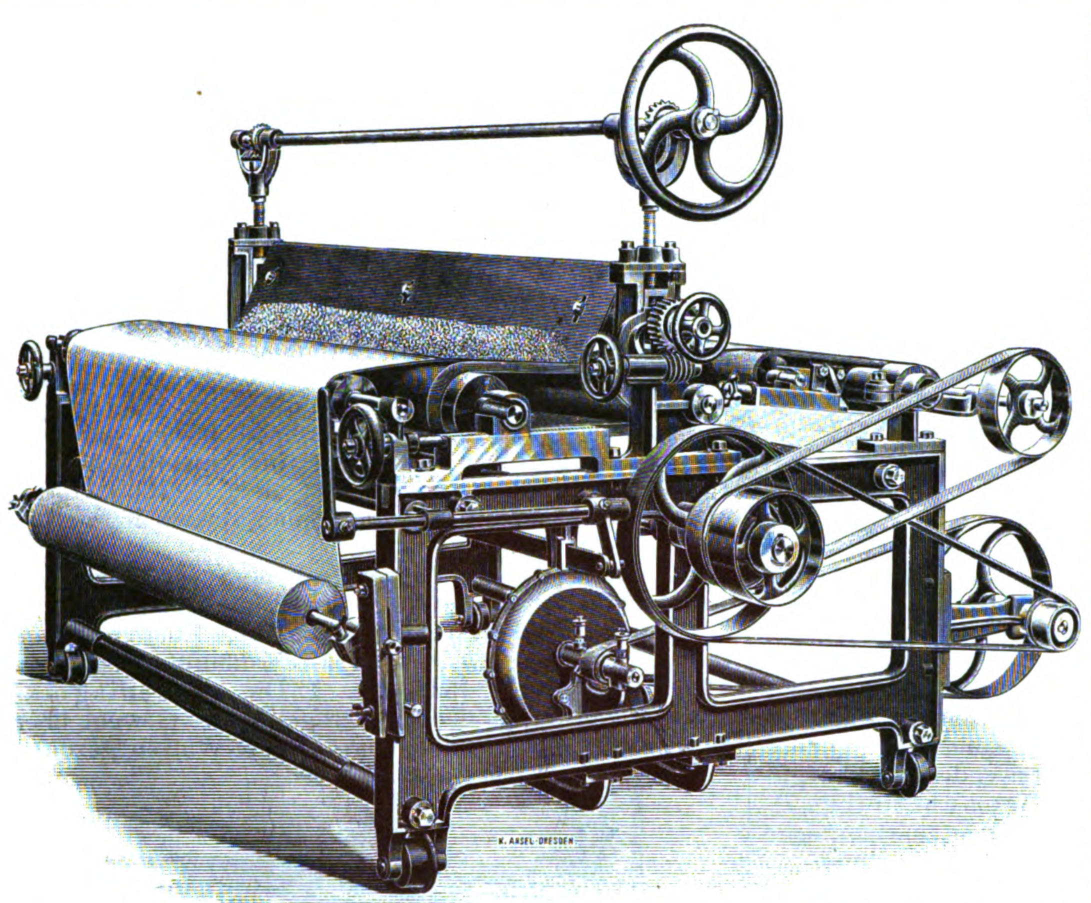


Fig. 9. Wachstuchstreichmaschine von der Radebeuler Maschinenfabrik August Kibig G. m. b. H. Radebeul-Dresden.

tropfen der Masse hier nicht von Belang ist und auch keinen Verlust bringt, da die Masse wieder aufgefangen wird.

2. Die Wachstuchstreichmaschine (Fig. 9) hat als wesentlichen Bestandteil ein Gummituch ohne Ende, das durch zwei Walzen, von denen die eine angetrieben ist, gespannt und mit der Geschwindigkeit der Ware fortbewegt wird (um die Walzen herumlaufend). Gegen dieses Gummituch ist ein unter verschiedenen Winkeln neigbares, mit regulierbarem Druck anpreßbares Stahlmesser gestellt, das wieder zwei stellbare Flügel besitzt, die sich dem Winkel-Messer-Gummituch (meist ein stumpfer Winkel, höchstens ein rechter Winkel) anpassen. Die Ware passiert zwischen Gummituch und Messer, wird durch das Gummituch mitgenommen, die Flügel sind an die Warenkante gestellt, um Herunterfließen der Masse von der Ware auf das Gummituch zu verhüten. Weiters gehört wieder die Aufwickelvorrichtung zur Maschine. Die Menge Masse, die liegen bleiben soll, wird hier durch die Stellung und den Druck des Messers gegen das Gummituch bedingt und ist daher viel genauer regulierbar. Die Bremsung der Ware braucht nur ganz schwach zu sein (so stark, daß die Ware faltenfrei läuft). Es sind dies wesentliche Vorteile; teurer ist die Anschaffung und Ersetzung der Gummitücher und fordert die Maschine auch mehr Bedienung, da die seitlichen Flügel hier ganz genau eingestellt sein müssen, um ein Beschmutzen des Gummituches zu verhüten, das sonst die Rückseite der Ware verschmieren würde. Die Warengeschwindigkeit beträgt 7—12 m in der Minute — und sind meist 3—8 Striche (coats genannt) nötig, um die entsprechende Rückstandsmenge zu erzielen.

Meist ist gleich an die Maschine die Trockenvorrichtung angebaut, die aus einem 12 m langen Blechkasten von ca. 15 cm Höhe besteht, dessen Boden aus Dampfheizplatten gebildet wird (vergl. Fig. 8). Die Platten sind mit ca. 3 Atmosphären angeheizt und trocknet die Ware vollständig; oft wird die Ware unterhalb der Heizplatten zur Spreeding oder Streich-Maschine zurückgeführt um die abgegebene Wärme vollständig auszunützen. Für leichte Waren kann statt der Dampfplatten auch ein großer Trockenzylinder verwendet werden und ähnelt die Maschine dann der in Fig. 5 S. 328 des Jahrgangs 1911 der Kunststoffe abgebildeten.

Wenn die Massen mit größeren Mengen Lösungsmitteln erzeugt sind, welche dieselbe feuchtigkeitsbeständig machen, so kann man auch in die Trockenhänge arbeiten, anstelle der Verwendung obiger Trockenvorrichtungen.

Eine teilweise Wiedergewinnung des Lösungsmittels ist nur bei dem oben geschilderten Arbeiten im Kasten möglich; an dem Kasten wird ein Abzugsrohr angebracht und durch einen Ventilator die Dämpfe mit möglichst wenig Luft (die Eintritts- und Austrittsschlitze für die Ware so schmal als möglich machen) abgesaugt und durch einen gewöhnlichen Schlangen- oder Röhrenkühler der Spiritus in verdünnterem Zustand kondensiert.

Nach Fertigstellung wird die Ware auf einem Friktionskalander (Fig. 4) heiß kalandriert, wodurch dieselbe Hochglanz erhält. Das Wesen der Friktion liegt in der verschiedenen Umfangsgeschwindigkeit der arbeitenden Walzen, die durch auf die Zapfen aufgekeilte Zahnräder erzielt wird. Es genügt ein Kalander aus 2 Papierwalzen und einer dazwischen angeordneten heizbaren Stahlwalze. Durch die Friktion findet ein Abscheren der Unebenheiten der Oberfläche statt, das in Verbindung mit dem Druck und der Hitze (die das Zelluloid geschmeidig macht) jene Glätte gibt, welche den Hochglanz bedingt. Der abgebildete Universalkalander ist sowohl als Rollkalander als auch als Friktionskalander zu verwenden.

Hierauf wird die Ware genärbt, welche Manipulation auf einem Gouvrierkalander (Fig. 10) vorgenommen wird. Derselbe besteht aus einer heizbaren Stahlwalze, welche die Närbung als Negativ enthält und einer dagegenlaufenden Papierwalze von größerem Durchmesser. Beide Walzen sind durch Schrauben und Hebeldruck gegeneinandergepreßt. Man heizt nun die Stahlwalze an, benetzt die Papierwalze, wodurch dieselbe quillt und läßt dann beide unter Druck laufen; hiedurch nimmt die Papierwalze die Närbung der Stahlwalze an. Sind beide Walzen genügend eingelaufen, so kann mit dem Närben der Ware begonnen werden, die Prägung des Zelluloid ist eine sehr ausdrucksvolle, so daß feine und tiefe Närbungen gleichmäßig wiedergegeben werden.

Als Nachtrag zur Fabrikation wäre zu erwähnen, daß ganz leichte Waren nachträglich (vor dem Närben) auf der Rückseite mit einer entsprechend der Gewebefarbe angefärbten Stärke gestärkt werden, um denselben mehr Griff zu verleihen.

Das Stärken geschieht auf einer Spreedingmaschine mit angebautem Trockenzylinder, wie oben beschrieben.

Weiters sei die Herstellung zweifarbiger Effekte erwähnt, die besonders geeignet ist, moderne Artikel zu schaffen. Es wird hier die Ware in den Farbmassenaufstrichen fertiggestellt, hierauf genärbt und nun mit einer andersfärbigen Grundmasse dünner Konsistenz überstrichen; dieser Anstrich setzt sich in den Vertiefungen ab und bildet langsame Uebergänge zur Farbnuance der ungefärbten Erhebungen (die natürlich die Grundfarbe des Kunstleders zeigen). Die zarten Uebergänge wirken sehr schön. Nachträglich können nach Belieben weitere Gründe Klarmasse gegeben werden oder kann die Ware matt bleiben.

Aehnlich ist die Fabrikation der Wandtapeten, die besonders für Eisenbahnwaggons etc. in Betracht kommen. Nur werden hier nicht lederähnliche, sondern beliebige dekorative Dessins für die Närbung verwendet und können selbe dann ein- oder zweifärbig fertiggestellt werden.

Speziell von Tapeten für Eisenbahnwaggons wird verlangt, daß dieselben flammensicher sind, was durch Imprägnieren des Gewebes erzielt wird. Zur Imprägnierung verwendet man schwefelsaures Ammon in sehr starken Lösungen und kann das Präparieren auf einer Paddingmaschine (Fig. 2) erfolgen. Man läßt die Ware 2mal durch die Lösung und trocknet hierauf am Spannrahmen, da die Ware am Trockenzylinder zu morsch wird. Die Ware wird für jeden Fall durch das oftmalige Trocknen sehr morsch, doch genügt dieselbe den Anforderungen, da Tapeten in Bezug auf Festigkeit nicht beansprucht werden. Die Präparation muß sehr stark gehalten werden, da nicht nur das Gewebe unentflammbar sein muß, sondern auch die Brennbarkeit der Nitrozellulose (die allerdings in der Mischung keine sehr große ist) heruntergedrückt werden muß.

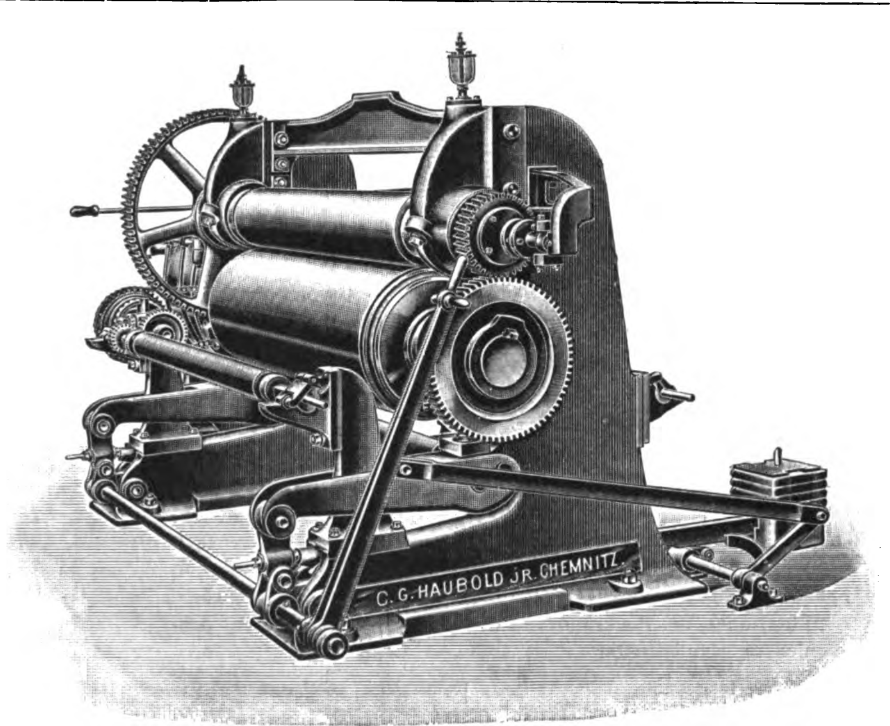


Fig. 10. Zweiwalziger Gouvrierkalander der Fa. C. G. Haubold jr., G. m. b. H., Chemnitz/Sa.

Die Beschreibung der ganzen Fabrikation wird wohl gezeigt haben, welche Summe von Kunstgriffen und welche Reihe von Erfahrungen nötig sind, um nach einem guten Grundprinzip gute und preiswerte Ware herzustellen und wie wertlos demnach Patente sind, bei denen nicht einmal der Grundgedanke richtig ist, während ein richtiges Prinzip oft jahrelange Arbeit benötigt, bevor die Durchführung desselben in allen Details gelingt und so ein wirtschaftlich vorteilhaftes Arbeiten sichert.

Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose).

Von Francis J. G. Beltzer (Paris),
Ingenieur-Chemiker, Professor der industriellen Chemie.

(Schluß.)

Herstellungskosten sthenosierter Viskose-Kunstseide.

Zum Schluß dieses Aufsatzes sei ein Ueberblick über die Herstellungskosten von Kunstseide nach dem Viskose-Verfahren gegeben und zwar gelten die folgenden Tabellen für Produktionen von 50 bis 500 kg per Tag, wobei der Tag zu 24 Stunden angenommen ist (Tag- und Nachtbetrieb). Die Preise sind in Franken angegeben.

Tabelle I.

Preis der Rohmaterialien zur Herstellung eines Kilogramms Kunstseide.

Rohstoff	Menge	Einheitspreis	Ergibt
Holzstoff	1,540 kg	38 Frs. pr. 100 Kilo	0.59 Frs.
Aetznatron	2,240 „	35 „ „ „ „	0.78 „
Schwefelkohlenstoff .	0,420 „	40 „ „ „ „	0.17 „
Ammonsulfat[1]) . . .	0,616 „	34 „ „ „ „	0.21 „
			0.11 „
Schwefelsäure . . .	1,540 „	7 „ „ „ „	0.15 „
			2.01 Frs.

[1]) Ammonsulfat als Koagulationsmittel angenommen.

Tabelle II.

Uebersicht der General-Unkosten des Betriebs.

	Bei einer täglichen Produktion von			
	50 kg	100 kg	250 kg	500 kg
Wasser (1 cbm (1 Ko.) = Frs. 0,10.	5.—	10.—	25.—	50.—
Kohlen (die Tonne 20 Frs.) . .	28.—	48.—	120.—	240.—
Oele, Einschmieren, Abnützung d. Treibriemen und Verschiedenes	20.—	30.—	75.—	150.—
Insgesamt . .	53.—	88.—	220.—	440.—
Per Kilogramm	1.06	0.88	0.88	0.88



Tabelle III. Arbeitslöhne für Herstellung der Kunstseide.

(Ein Spinnstuhl mit 50 Spinndüsen produziert 25 Kilo in 24 Stunden.)

	Bei 50 Kilos	Bei 150 Kilos	Bei 250 Kilos	Bei 500 Kilos
Zerstückeln u. Trocknen des Holzstoffs (Männer)	1 à 3 50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	2 à 3.50 = 7.—
Herstellung der Natronlauge (Männer) . . .	2 à 3.25 = 6.50	2 à 3.25 = 6.50	5 à 3,25 = 16.25	10 à 3.25 = 32.50
Eintauchen, Zerreiben, Einkellern etc. (Männer)	1 à 3.75 = 3.75	1 à 3.75 = 3.75	1 à 4.50 = 4.50	2 à 4.50 = 9.—
	(zwei Spinnstühle)	(vier Spinnstühle)	(zehn Spinnstühle)	(zwanzig Spinnstühle)
Verspinnen (Männer)	10 à 3.50 = 35.—[1]	20 à 3.50 = 70.—	40 à 3.50 = 140.—	80 à 3.50 = 280.—
Werkmeister zur Aufsicht (Männer)	2 à 9.60 = 19.20[2]	2 à 9.60 = 19.20	4 à 9.60 = 38.40	6 à 9.60 = 57.60
Spulen (Arbeiterinnen)	17 à 2.25 = 38.25	34 à 2.25 = 76.50	85 à 2.25 = 191.25	170 à 2.25 = 382.50
Werkführerinnen zur Aufsicht	2 à 4.— = 8.—	3 à 4.— = 12.—	8 à 4.— = 32.—	16 à 4.— = 64.—
Transport der Seide zum Spulen bezw. zum Waschen (Jungen)	2 à 2.25 = 4.50	4 à 2.25 = 9.—	10 à 2.25 = 22.50	20 à 2.25 = 45.—
Waschen und Trocknen (Männer und Jungen)	1 à 3.50 = 3.50 1 à 2.25 = 2.25	2 à 3.50 = 7.— 2 à 2.25 = 4.50	3 à 3.50 = 10.50 3 à 2.25 = 6.75	6 à 3.50 = 21.— 6 à 2.25 = 13.50
Bleichen, Ausschleudern, Trocknen (Männer und Jungen)	2 à 3.25 = 6.50 2 à 2.25 = 4.50	4 à 3.50 = 14.— 4 à 2.25 = 9.—	12 à 3.50 = 42.— 12 à 2.25 = 27.—	24 à 3.50 = 84.— 24 à 2.25 = 54.—
Verpackung (Arbeiterinnen)	6 à 2.50 = 15.—	12 à 2.50 = 30.—	30 à 2.50 = 75.—	60 à 2.50 = 150.—
Werkführerinnen im Packraum	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	3 à 3.50 = 10.50	6 à 3.50 = 21.—
Verschiedene Handarbeiter	2 à 3.— = 6.—	3 à 3.— = 9.—	6 à 3.— = 18.—	8 à 3.— = 24.—
Insgesammt	52 mit 159.95	95 mit 277.45	233 mit 638.15	440 mit 1245.10
Per Kilogramm Seide	3.20	2.77	2.55	2.49

Tabelle IV. Arbeitslöhne für Nebenbetriebe.

	Für 50 kg	Bei 100 kg	Bei 250 kg	Bei 500 kg
Maschinisten	2 à 5.— = 10.—	2 à 5.— = 10.—	2 à 5.— = 10.—	2 à 5.— = 10.—
Heizer	2 à 4.— = 8.—	2 à 4.— = 8.—	2 à 4.— = 8.—	2 à 4 — = 8.—
Monteure	1 à 5.— = 5.—	1 à 5.— = 5.—	2 à 5.— = 10.—	3 à 5.— = 15.—
Kohlenfahrer	2 à 3.50 = 7.—	2 à 3.50 = 7.—	2 à 3.50 = 7.—	2 à 3.50 = 7.—
Tischler	1 à 4.50 = 4.50	1 à 4.50 = 4.50	2 à 4.50 = 9.—	2 à 4.50 = 9.—
Elektriker	1 à 6.— = 6.—	1 à 6.— = 6.—	1 à 6.— = 6.—	1 à 6.— = 6.—
Arbeiter zum Einfetten der Maschinen . . .	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50
Röhrenschmiede	1 à 5.— = 5.—	1 à 5.— = 5.—	2 à 5.— = 10.—	3 à 5.— = 15.—
Nachtwächter	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50	1 à 3.50 = 3.50
Insgesamt	12 mit 52.50	12 mit 52.50	15 mit 67.—	17 mit 77.—
Per Kilo Seide	1.05	0.525	0.268	0.154

Tabelle V.
Kosten der Fabrikleitung per Monat.

	Monats-Produktion von 1300 kg	2600 kg	6500 kg	13000 kg
Direktor	1 à 1000 = 1000	idem	idem	idem
Betriebsführer . .	1 à 250 = 250	"	"	"
Chemiker	2 à 300 = 600	"	"	"
Rechnungsführer .	1 à 400 = 400	"	"	"
Commis	1 à 200 = 200	"	"	"
Magazinier . . .	1 à 150 = 150	"	"	"
Portier	1 à 120 = 120	"	"	"
Insgesamt	8 mit 2720	idem	idem	idem
Per kg Seide . . .	2.09	1.046	0.42	0.21

Zu diesen Herstellungskosten kommt dann noch die Sthenosage mit Fr. 0.50 bis Fr. 1.— per kg. — Bei einer Tagesproduktion von 500 Kilo stellt sich also der Selbstkostenpreis für sthenosierte Viskose-Seide auf

Zusammenfassung.

Herstellungspreis per Kilo	Bei einer Tagesproduktion von 50 kg	100 kg	250 kg	500 kg
I. Rohmaterialien für 1 kg Seide . .	2.01	2.01	2.01	2.01
II. Generalunkosten im Betrieb . . .	1.06	0.88	0.88	0.88
III. Arbeitslöhne f. Herstellung der Seide	3.20	2.77	2.55	2.49
IV. Arbeitslöhne im Nebenbetrieb . .	1.05	0.53	0.27	0.16
V. Generalunkosten der Fabrikleitung	2.09	1.05	0.42	0.21
Insgesamt . . Frs.	9.41	7.24	6.13	5.75

höchstens Fr. 7.— bis Fr. 8.—, während man einen Verkaufspreis von Fr. 20.— per Kilo erzielen kann; der erreichbare Nutzen ist also beträchtlich.

(Der Verkaufspreis ist z. Z. niedriger, auch sind die großen Summen nicht berücksichtigt, welche ausgegeben werden müssen, bis die Fabrikation auf der Höhe ist; ferner sind die Kosten für Patente, Prozesse, evt. Lizenzen, endlich der Minder-Erlös für Seide zweiter Qualität, Abfälle etc. nicht kalkuliert; in Wirklichkeit wird sich also die Kalkulation erheblich ungünstiger stellen. Der Uebersetzer.)

[1]) Tag- und Nachtarbeit gleich gerechnet.
[2]) Die Stunde in der zwölfstündigen Tag- oder Nachtschicht zu Frs. 0.80 gerechnet.



Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung.

Von Dr. O. Kausch und Dr. Fr. Frank.

I. Teil: Patentliteratur.

Zusammengestellt von Dr. Kausch-Halensee.

(Fortsetzung.)

Gleichfalls des Rauches als Koagulationsmittel bedient sich das Verfahren von Osman Shaw und Rupert Thomas Cooke in Manchester (Britisches Patent Nr. 26870/1910). Auch bei diesem Verfahren wird der Rauch mittels komprimierter Luft und eines anderen

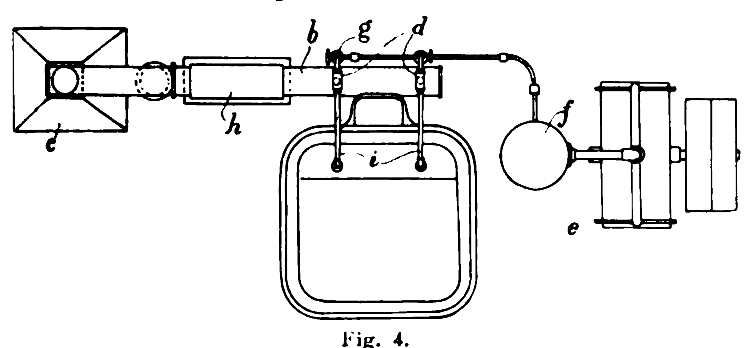


Fig. 4.

Gases in die Kautschukmilch eingepreßt. Zur Ausführung dieses Fällungsverfahrens wird die aus Fig. 4 (in der Draufsicht) ersichtliche Apparatur empfohlen.

Der erforderliche Rauch wird in dem Ofen *c* durch Verbrennen geeigneter tropischer Hölzer erzeugt und gelangt durch den Reiniger *h* in das Rohr *b*. Aus diesem Rohr strömt der Rauch durch die Injektoren *d*, die mit komprimierter Luft (oder einem anderen geeigneten komprimierten Gase) aus dem vom Kompresser *e* ausgespeisten Sammelbehälter *f* betrieben werden, in das Koagulationsgefäß *a*, und zwar mit Hilfe der Rohre *i* bis nahe auf den Boden dieses Gefäßes. Ventile *g* dienen zur Regelung der Luftmenge. Das Gefäß *a* ist, wie ohne weiteres verständlich, mit geeigneten Zugängen für den Milchsaft und Ableitungen für den koagulierten Kautschuk und das Serum versehen. *k* ist ein Dampfmantel. Neuesten Datums ist die Erfindung Robert Derrys (französisches Patent Nr. 427879, britisches Patent Nr. 6858/'911), gemäß welcher der Kautschukmilchsaft (Heveas brasiliensis) in dünner Schicht dem Rauch und der Hitze ausgesetzt wird. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat ist durch Fig. 5 veranschaulicht. In dieser ist mit A, A^1, A^2 und A^3 die Kammer zum Koagulieren des Kautschuks bezeichnet. Ein durch Kanal B^1 mit der Rauchkammer B^2 (mit Klappe B^3) in Verbindung stehender Ofen B erzeugt den Rauch und die erforderliche Hitze. Durch das Rohr B^5 steht mit der Rauchkammer B^2 das geneigt angeordnete Rohr B^4 aus galvanisiertem Eisen in Verbindung. Dieses Rohr besitzt an der Unterseite eine Anzahl kleiner Oeffnungen. Der Kautschukmilchsaft wird der Koagulierkammer durch das ebenfalls geneigt angeordnete Band ohne Ende D, das durch die Teile D^1, D^2, D^3, D^4, D^5, D^6 und E geführt wird, zugeführt.

Der durch die Oeffnungen in dem Rohre B^4 austretende Rauch erhitzt die Kammer nach und nach auf etwa 38° C. Bei seinem Durchgang durch das Rohr wird der Rauch beim Auftreffen auf die Rinne C Feuchtigkeit, Naphthalin usw. abgeben und dadurch gereinigt werden. Der so gereinigte Rauch bringt den Kautschuk in dem in dünner Schicht (auf dem Bande D) dargebotenen Milchsaft zur Abscheidung. Von dem Bande D wird der abgeschiedene Kautschuk in geeigneter Weise entfernt und dann gepreßt.

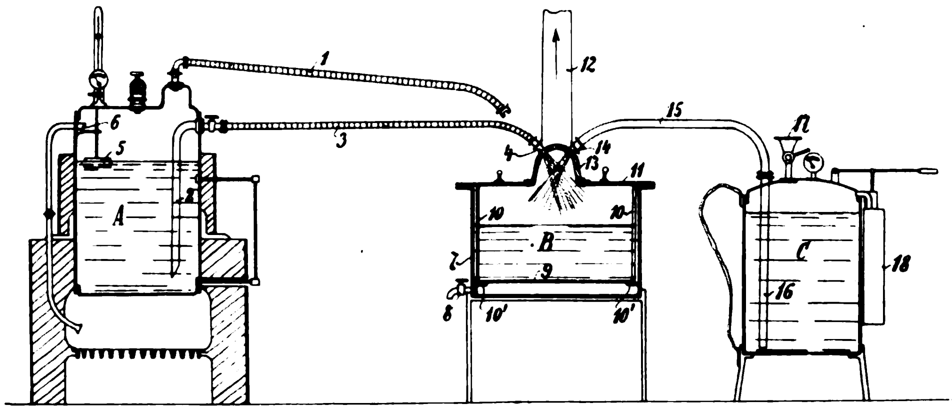


Fig. 6. (Franz. Pat. 428701.)

Weiterhin ist hier die Vorrichtung zu nennen, die gestattet, den Kautschuk aus dem Milchsafte mit Hilfe kochenden Wassers, Wasserdampfes, angesäuerten oder mit Formaldehyd ersetzten Wassers oder Pflanzensäften in rationeller Weise abzuscheiden.

Dieser in Frankreich durch das Patent Nr. 428701 (Henri Hamet und Louis Monnier) geschützte Apparat besteht aus dem Dampfkessel A, dem Milchgefäß B und dem Milchsaftbehälter C, von denen der Erste und Letzte durch geeignete Leitungen mit dem Milchgefäße in Verbindung stehen (Fig. 6).

Mit Hilfe des Kessels A ist man in der Lage sowohl Wasserdampf als auch siedendes Wasser herzustellen. Leitet man komprimierte Luft in diesen Kessel, so vermag man damit auch kalte Flüssigkeiten (angesäuertes Wasser) aus diesem heraus zu pressen und durch das Rohr 3 nach dem Behäfter B zu leiten, woselbst sie in der Düse 4 zerstäubt werden. Der

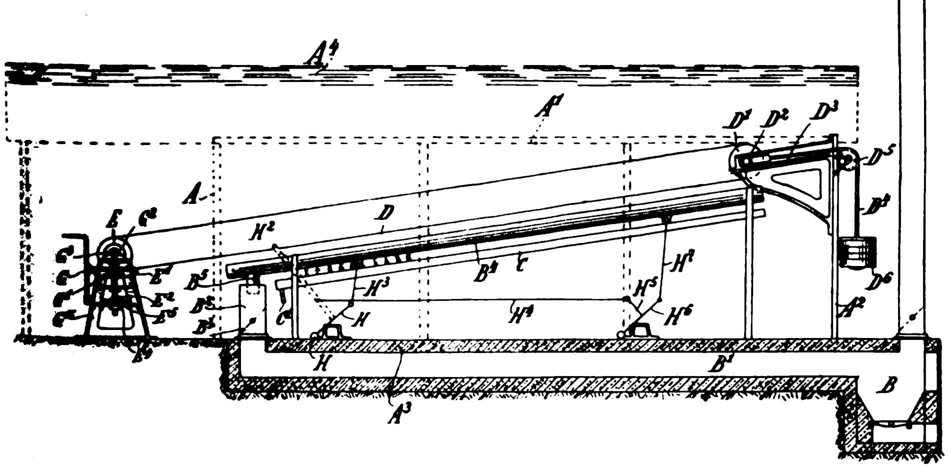


Fig. 5. (Franz. Pat. 427879.)

Schwinner 5 öffnet bei Erreichung des kritischen Niveaus das kleine Venlil 6, wodurch ein Strahl Wasser in die Feuerung gelangt und diese mithin automatisch gelöscht wird. Es kann also ein vollständiges Verdampfen des Wassers in dem Kessel nicht erfolgen.

Das Misch- oder Koagulationsgefäß *B* besitzt einen doppelten Boden 9 aus sehr feinem Metallgewebe und einen in einen Dom 13 auslaufenden Deckel 11. Außerdem ist ein Abzugsrohr 12 für Dampf oder Luft vorgesehen. In den Dom ragen die beiden Zerstäubdüsen 4 und 14 herein, die mit den Rohren 3 und 15 in Verbindung stehen.

C endlich ist ein metallischer Behälter mit Tauchrohr 16, Fülltrichter 17, Manometer, Sicherheitsventil und Luftpumpe 18 und dient zur Aufnahme des Milchsaftes.

Der Apparat arbeitet folgendermaßen:

Mit Hilfe von Druckluft wird der Saft aus *C* durch das Rohr 16 bezw. 13 nach der Düse 14 gedrückt und dort zerstäubt, sodaß er in Form eines feinen Regens in dem Milchbehälter *B* niedersinkt. Gleichzeitig wird durch die Düse 4 Dampf, heißes (siedendes) Wasser oder eine kalte angesäuerte Flüssigkeit in dem Gefäß *B* zerstäubt und dabei innig mit dem fein verteilten Milchsaft gemischt. Dadurch gelangt der Kautschuk zur Abscheidung und fällt mit der restierenden Flüssigkeit (Serum) auf den Siebboden des Gefäßes *B*. Die Flüssigkeit läuft durch das Sieb hindurch und wird durch Hahn 8 abgezogen, während der Kautschuk auf der Siebplatte zurückbleibt.

Lediglich durch Filtration will Paul Félix Émile Christiaens (französisches Patent Nr. 345030) den Kautschuk aus dem mit Wasser versetzten Milchsaft isolieren.

Mittelst Dampf bei Temperaturen von 100—130° C unter Druck wird der Kautschuk nach dem Verfahren der Firma La Société Babst & Hamet in Paris-Belleville und zwar mit Hilfe der aus Fig. 7 ersichtlichen Vorrichtung koaguliert (D. R.-Patent Nr. 116225).

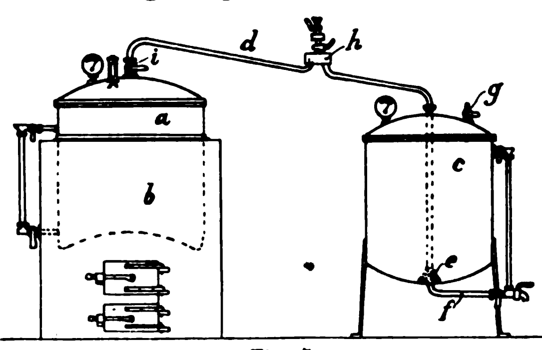


Fig. 7.

Darnach wird der Milchsaft in den Autoklaven *c* eingebracht und nach Erzielung eines Druckes von 5—6 Atmosphären in dem Dampfkessel *a* (in dem Ofen *b*) das Ventil *i* des Letzteren geöffnet. Der nun aus Dampfkessel *a* entweichende Dampf strömt durch das Rohr *d*, den mit einem antiseptischen wirkenden Stoff (Natronsalze, Aluminiumchlorid, organische Säure, Alkohol u. dgl.) gefüllten Behälter *h*, nimmt hier etwas von diesem Stoffe und gelangt durch das Sieb *e* in den unteren Teil des Autoklaven *c*. So lange noch Luft in dem Letzteren sich befindet, läßt man das Ventil *g* offen, das alsdann geschlossen wird. In dem Autoklaven steigt die Temperatur nach dem plötzlichen Eintritt des Dampfes auf 100—130° C, bei welcher Temperatur alle Keime getötet werden und der Kautschuk zur Koagulation gebracht wird. Das sich auf dem Boden von *c* ansammelnde Serum wird nach Schluß der Behandlung durch das Rohr *f* abfließen gelassen. Mittelst einer derartigen im kleinen Maßstabe hergestellten und daher auf dem Rücken eines Menschen transportierbaren Apparates können pro Tag 400—500 kg Kautschukmilch verarbeitet werden. Durch die Zuführung der obengenannten Chemikalien werden die harzartigen Substanzen in dem Safte zerstört und dadurch selbst aus minderwertigen Kautschuksäften ein gutes Produkt nach Angabe der Patentschrift erzielt.

Fluorverbindungen, insbesonders Flußsäure und saure Fluorverbindungen verwendet D. Sandmann in Berlin und behauptet, auf diesem Wege eine schnelle Abscheidung des Kautschuks, der Guttapercha und Balata aus den Milchsäften zu erzielen (D. R. Patent Nr. 189235, britisches Patent Nr. 10848/1907). Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man der Milch eine sehr verdünnte (etwa ¼prozentige) Lösung von Flußsäure zusetzt und innig damit mischt. Nach Ablauf einiger Stunden scheidet sich der Kautschuk in einer Schicht ab, während die infolge der Fluorverbindungen bei der Temperatur der Gummi usw. liefernden Länder vergohrenen Zuckerarten bez. zuckerähnlichen Stoffe in der Flüssigkeit zurückbleiben. Der Kautschuk wird abgenommen und zur Versandfähigkeit abgepreßt. An Stelle der Flußsäure kann auch Kieselflußsäure (5 ccm einer 10%igen Lösung auf 1 l Milchsaft), saures Fluorkalium und Fluornatrium, kieselflußsaures Natrium, kieselflußsaures Kalium oder kieselflußsaures Zink in fester Form oder in Lösung Verwendung finden.

Um die Elastizität des Kautschuks nicht zu schädigen, hat die Fa. W. Pahl in Dortmund vorgeschlagen, als Kautschukfällmittel Kohlensäure anzuwenden (D. R. Patent Nr. 237789, britisches Patent Nr. 26173/1910, französisches Patent Nr. 421650). Zu diesem Zwecke leitet sie die gasförmige Kohlensäure in den Milchsaft ein und erzielt dadurch eine augenblickliche Koagulation. Der auf diesem Wege erhaltene Gummi soll einen so starken Nerv aufweisen, daß er sich mit Holzwalzen nicht zu dünnen Fellen auswalzen läßt. Er überzieht sich bei der Koagulierung nicht mit einem violetten Hauch und hat sich dauernd in getrocknetem, ungetrocknetem oder geräuchertem Zustande schimmelfrei erhalten.

Ferner verwendet Dr. Lucian Morries in Paris ein Gemisch von etwa 5 g Kreosof (aus Buchen), 1 g Guajakol, 100 g 90 grädigem Alkohol und Schwefelsäure (50 g auf je 2 l Wasser) zum Koagulieren des Kautschuks (österreichisches Patent Nr. 32024, britisches Patent Nr, 7705/1905, amerikanisches Patent Nr. 859611). 150 g dieser Lösung sollen ausreichen, um 1 l Milchsaft zum Koagulieren und gleichzeitig Antiseptischwerden zu bringen.

Robert Rankin läßt dagegen den Milchsaft in Form eines dünnen Strahles in eine Mischung von Aethyl- und Methylalkohol (Holzgeist) oder umgekehrt das Alkoholgemisch in den Milchsaft einfließen (britisches

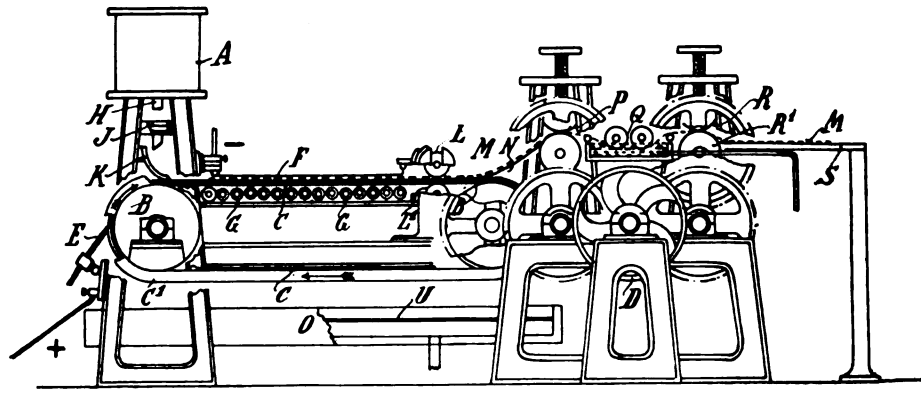


Fig. 8. (D. R.-P. 218927.)

Patent Nr. 10056/1910), französisches Patent Nr. 428861).

Schließlich hat man auch den Kautschuk aus dem Milchsaft der Gummibäume auf elektrolytischem Wege abgeschieden.

Thomas Cockerill in Colombo (Ceylon) hat dieses Verfahren zu einem kontinuierlichen ausgebildet und zu diesem Zwecke die Anode des Elektrolyseurs als Band ohne Ende konstruiert, wodurch er erzielte, daß sich auf diese Weise immer neue Niederschlagsflächen dem Safte darbieten (D. R. Patent Nr. 218927). Der auf der Anode niedergeschlagene Kautschuk wird dann abgehoben, so daß er in Form eines langen dünnen preß-, wasch- und leicht trockenbaren Bandes direkt gewonnen wird.

Die zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung zeigt die aus Fig. 8 ersichtliche Konstruktion. Auf den hölzernen Führungsrollen B, B läuft das endlose Förderband C. Da die eine der beiden Rollen indirekt mittels eines Vorgeleges betrieben wird, so läuft das Förderband mit sehr geringer Geschwindigkeit. Außen ist C elektrisch leitend und erhält von der Bürste E, die mit dem positiven Pole einer Dynamomaschine verbunden ist, Strom. Die Oberfläche des Förderbandes stellt also die Anode dar und befindet sich über ihr eine geeignete Kathode F, die mit dem negativen Pole der Dynamomaschine in Verbindung steht. Die Entfernung zwischen C und F kann 6—15 mm betragen und können auch beide Elektroden beweglich angeordnet sein. Der Kautschuksaft gelangt von dem Behälter A durch Rohr H nach dem Filter I und aus diesem auf die Schaufel K, die ihn über die ganze Breite des Anodenbandes C ausbreitet. Bei Anwendung eines genügenden Stromes wird der Kautschuk auf dem letzteren in Form eines körnigen Niederschlages ausgefällt und dann wird er zu weiterer Verbreitung von der Anode abgenommen. Seitenwände C^1 verhindern den Saft seitlich über das Band herabzufließen. Die Höhe der Saftschicht wird durch die Entfernung von der Anode zur Kathode begrenzt. Der elektrische Strom wird etwa 2 Minuten durch Saft geleitet, worauf man das Anodenband in Bewegung versetzt. Der sich fortwährend abscheidende Niederschlag wird zwischen den Quetschrollen L und L^1 zusammengepreßt und das sich dadurch bildende Band M durch einen Schaber abgenommen. Das Serum fließt von dem Förderband in den Behälter O. Das Kautschukband M wird ferner durch den Schaber den Quetschrollen P und P^1 zugeführt, die mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit laufen wie das Band C. Die letztgenannten Walzen pressen die letzten Flüssigkeitsanteile aus dem Kautschuk heraus und führen ihn dem Wasserbehälter Q zu, woselbst er durch rotierende Bürsten mit warmen Wasser behandelt wird. Endlich gelangt er durch die mit Dampf geheizten, aus poliertem Metall hergestellten Druckwalzen R, R_1, die das Gummiband trocknen und glänzend machen. Auf dem Tische S wird das Gut auf die gewünschte Größe zerschnitten.

Als Stromstärke verwendet man im allgemeinen pro Quadratdezimeter der Kathodenoberfläche 1 Ampère bei $^1/_{100}$ Volt.

Der auf diesem Wege aus einem neutralen oder alkalischen Bade gewonnene Kautschuk soll frei von allen wesentlichen Verunreinigungen sein und alkalische oder nur geringe saure Reaktion zeigen. Er besitzt eine sehr glatte Oberfläche.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Maurice de Keghel: Linoleum und seine moderne Fabrikation. (Revue de Chimie Industrielle XXII. Nr. 262, S. 297—304 [1911]).

Nicht weit in der Geschichte der chemischen Industrie reicht der Ursprung des Linoleums zurück. 1844 ließ sich Galloway einen Bodenbelag aus Korkmehl, Kautschuk und Guttapercha schützen, jedoch wurde seine Idee erst lebensfähig, als man ein Ersatzmittel für den Kautschuk gefunden hatte. Im Jahre 1857 machte sich F. Walton die Eigenschaften des Leinöls, durch Oxydation in den festen Zustand überzugehen und doch elastisch zu bleiben, zu nutze; indem er es an die Stelle des Kautschuks im Kamptulicum setzte, schuf er bald das jetzt bekannte Linoleum, welches während der letzten Jahre eine gewaltige Verbreitung gefunden hat. — Einige Haupteigenschaften des Linoleums sind seine Undurchdringlichkeit für Staub, seine Wasserdichtheit und seine schlechte Wärmeleitungsfähigkeit. Hergestellt wird Linoleum durch Mischung von genau bestimmten Mengen von Leinöl, gemahlenem Kork, Kaurigummi und Harzen und umfaßt folgende Hauptfabrikationsstadien: 1. Oxydation des Leinöls, 2. Ueberführung des oxydierten Leinöls in Linoxyn und dessen Trocknung, 3. Umwandlung des Linoxyns in Linoleumzement, 4. Mahlen des Korkes, 5. Mischen des Korkes mit dem Linoleumzement, 6. Auftragen der Masse auf das Grundgewebe und 7. das Trocknen und Bedrucken.

1. Oxydation des Leinöls. Frankreich, Belgien, Bengalen, Amerika und Rußland liefern große Quantitäten an Leinöl, jedoch sind nicht alle Sorten für die Linoleumfabrikation zu verwenden. Eine lange Praxis ließ die amerikanischen, namentlich die La Plata-Oele ausscheiden, da sie beim Gebrauch sehr ungünstige Ergebnisse lieferten; am vorteilhaftesten verwendet man belgische oder baltische Oelsorten. Das Leinöl läßt man nach seiner Ankunft im Werk in großen Behältern mindestens einen Monat ablagern, damit sich die Unreinlichkeiten zu Boden setzen; denn es ist immer gut, altes Oel zu benutzen. Unter dem Einfluß von Wärme und in Gegenwart von borsaurem Mangan vollzieht sich die Oxydation des Leinöls an der Luft. 3000 kg Leinöl vermischt mit $4^1/_2$ kg Manganborat bringt man in einen doppelwandigen Kessel, der mit Dampf auf 100° geheizt ist. Vermittelst einer Pumpe zieht man am Boden dieses Kessels das Oel ab und schafft es in einen 9 m darüber befindlichen Behälter, dessen Grundplatte mit Löchern wie ein Schaumlöffel versehen ist, worauf es von hier als Regen feinst zerteilt und der Luft eine große Angriffsfläche bietend in den unteren Kessel zurückkehrt. Da das Oel denselben Vorgang etwa 36 Stunden lang durchmacht, greift eine starke Oxydation Platz. Zuletzt ist es farblos außerordentlich klar, hat einen grünlichen Reflex, hat sich stark verdickt, läßt sich mit den Fingern zu Fäden ausziehen und riecht deutlich nach Akrolein. Seine Trockenzeit an der Luft beträgt weniger als zwei Tage.

2. Fabrikation des Linoxyns. Das Linoxyn erhält man durch innigstes Vermischen des oxydierten Oeles mit gepulverter Kreide. Der dazu benutzte Apparat besteht aus einem doppelwandigen, autoklavenartigen Zylinder, in dessen Innern sich eine mit Flügeln besetzte Achse befindet zum Zwecke des Durchmischens. 148 kg staubfeiner Kreide, welche in jeder Beziehung trocken sein muß und beim Durchtreiben durch ein Sieb mit 10000 Maschen nur einen Rückstand von 1,4% hinterlassen darf, bringt man in den Zylinder, läßt 1500 kg oxydiertes Oel dazu fließen und setzt das Rührwerk in Bewegung, wobei man innerhalb 6 Stunden nach und nach mit der Temperatur auf 62° C. geht. Nach 20 Stunden unterbricht man den Prozeß und läßt die heiße Linoxynmasse, die schwammig und gelb aussieht, in kleine rechteckige Schwarzblechkästen laufen, welche behufs Verhinderung des Anklebens des Linoxyns mit einer Mischung aus 15 kg Kreide und 100 kg Wasser vorher bestrichen worden sind. Darauf wandern die Kästen mit der Oelmasse in einen Trockenofen, der dauernd auf 50° C geheizt ist, worauf nach 48 Stunden diese Behandlung ihr Ende findet.

3. Fabrikation des Linoleumzements. Der Linoleumzement ist das eigentliche Bindemittel für das Korkmehl und wird durch Zusammenschmelzen des Linoxyns mit dem Kaurikopal und dem Kolophonium erhalten, welch beide letztere Körper bestimmt sind, dem Linoleum eine leichte Steifheit zu geben, doch darf man ihre Mengen nicht zu groß wählen, da sonst das Linoleum bricht. Die Herstellung des Linoleumzements wird in einem doppelwandigen Kessel vorgenommen, der mit Dampf von 8 Atmosphären Spannung geheizt wird, welcher weiter in seinem Innern mit einem Rührwerk ausgerüstet ist und der zwecks Entleerung mit seiner Oeffnung nach unten geneigt werden kann. Zuerst trägt man in den Kocher 116 kg Kolophonium in Stücken ein und bringt es zum Schmelzen, worauf man mit einem Desintegrator feinst zu Pulver gemahlenen Kauri in Menge von 42 kg hinzufügt, um dann 800 kg Linoxyn, das durch Durchlaufen zwischen Granitwalzen zerkleinert worden ist, hinzuzuschütten. Das Rührwerk wird in Bewegung gesetzt, das Linoxyn wird in der Harz-Kaurischmelze flüssig, doch geht die Masse nach



3 Stunden in den zähflüssigen Zustand über und wird durch Neigen der Kochpfanne zwischen ein durch Wasser kühlgehaltenes Walzenpaar, welches Stücke, die sich bilden könnten, zermalmt, hineingeschüttet. Von den Walzen nimmt man den Zement ab und bringt ihn in große 70—80 kg fassende eiserne Kästen, aus denen er nach dem Abkühlen in eine Vorratskammer geschafft wird, in der er unter Zwischenstreuen von Kreide in Haufen aufgestapelt wird. Man muß ihn dort mindestens 3 Monate liegen lassen, da frischer Zement Brüchigkeit und Mangel an Zusammenhalt des Linoleums verursacht. Es geht mit dem Zement durch das Altern eine Verbesserung wie beim Lack vor sich, die den Praktikern wohl bekannt ist, aber noch keine klare Erklärung gefunden hat, doch spricht man von sekundären Reaktionen, welche allmählich hervortreten, die aber sicher andere sind als die bei fetten Lacken festgestellten. Behufs Durchführung einer regelmäßigen Linoleumfabrikation muß man ein beträchtliches Vorratslager an Zement besitzen.

4. Das Mahlen des Korkes. Der Kork wird in großen Mengen aus Spanien, Portugal, Algerien und Rußland geliefert. Die in der Umgegend von Odessa vorkommenden Korkeichen sind dafür bekannt, daß sie ein für die Linoleumfabrikation ganz besonders gutes Produkt ergeben. Man unterscheidet männlichen und weiblichen Kork. Der erstere bildet die erste Entschälung, die ungefähr 6—7 Jahre lang vorgenommen wird, bis sich eine neue Korkschicht entwickelt hat, die dann den weiblichen Kork, welch letzterer allein für die Linoleumfabrikation zu gebrauchen ist, vorstellt. Dem männlichen Kork mangelt nämlich die Elastizität, er ist außerordentlich porös, enthält sehr viele Unreinlichkeiten und Fremdkörper in seinen Poren. Hauptsächlich die Abfälle von der Korkenfabrikation, die manchmal ganz beträchtliche Mengen bis zu 40 pCt. darstellen, und deren anderweitige Verwertung Schwierigkeiten bietet, benutzt man zum Herstellen von Linoleum. Ob nun der Kork auf den Werken in Form von Spänen, Platten oder anderen Abfällen eintrifft, stets unterliegt er demselben Verfahren, um in ein feines Pulver verwandelt zu werden, indem er zuerst von Steinchen, Eisenteilchen usw. befreit wird, während Staubteile und zerreibbare Erden durch ein Sieb, welches er passieren muß, entfernt werden. Dann wird er vermittelst einer Schrotmühle in gleichmäßige Stücke in der Größe einer dicken Erbse zerbrochen und hierauf einem Mahlgang zugeführt, der dem der Getreidemühlen ähnlich ist. Die besten Steine werden aus vulkanischer Lava angefertigt, während die französischen Steine nicht zu gebrauchen sind, da sie sich zu schnell glatt schleifen. Von den Mahlgängen befördert ein Elevator das Korkmehl in einen Sichter, wobei man je nach der Linoleumqualität, welche man ererzeugen will, verschieden feine Siebe einsetzen muß. Die größeren Korkteile geben das elastischste Linoleum, aber eine mangelhafte und rauhe Oberfläche. Das feine Mehl fällt in Säcke, die man 20 kg schwer macht und in eine auf 40° C. geheizte Trockenkammer schafft, wo der Kork in etwa 24—30 Stunden seine äußere Feuchtigkeit verlieren soll, während dagegen die größeren Stücke wieder zur Mühle zurückgehen.

5. Das Mischen des Korkmehls mit dem Zement. Die für das Mischen benötigten Maschinen sind so angeordnet, daß die Masse gleich von einem Mischer in den anderen fällt und zu diesem Zwecke in einem Gebäude mit 7 Stockwerken übereinander aufgestellt und vermittelst Klappen und Gleitbahnen verbunden. Ganz oben wiegt man die notwendigen Materialien, die durch Fahrstühle dahin gebracht werden, in Verhältnissen, die je nach der Linoleumsorte verschieden sind, ab. Bei einfarbigem Linoleum hat man mit 4 Qualitäten zu rechnen, welche mit den Buchstaben A, B, C, D und D' bezeichnet werden und deren Unterscheidungsmerkmale allein in ihrer Stärke und in der Feinheit des Korkmehles begründet sind.

Die 1. Qualität mit der Bezeichnung Lino A ist 3,9 mm stark,
„ 2. „ „ „ „ „ B „ 3 „ „
„ 3. „ „ „ „ „ C „ 2,5 „ „
„ 4. „ „ „ „ „ D „ 2 „ „

Außerdem gibt es noch eine weitere Qualität D' oder Lino zum Bedrucken.

Die Länge der Linoleumbahnen beträgt bei 1,828 m Breite 800, 1500, 2000 und 300 m. Für je ein laufendes Meter Linoleum wiegt man, um die besten Resultate zu erhalten, nachfolgende Mengen an Materialien ab.

	Lino A	Lino B	Lino C	Lino D	Lino D'
Korkmehl . . .	3,160 kg	2,600 kg	1,700 kg	1,600 kg	1,400 kg
Linoleumzement	2,690 „	2,260 „	1,510 „	1,200 „	1,015 „
Ocker	0,950 „	0,740 „	0,400 „	0,425 „	0,210 „
Abfall	—	—	—	0,280 „	0,310 „

Den Abfall erhält man durch Vermahlen von altem Linoleum, gebrochenen Stücken u. dergl., doch wird er nur für geringere Linoleumsorten benutzt, da die damit hergestellte Ware weniger elastisch und gleichmäßig ist. Will man z. B. einfarbig rotes Linoleum fabrizieren, so nimmt man einen 20 kg wiegenden Sack Korkmehl, fügt 17,020 kg in Stücke zerschnittenen und angewärmten Linoleumzement und zum Färben 6,010 kg roten Ocker hinzu, welche Materialien möglichst sorgfältig mit einer Holzschaufel auf dem Fußboden durchgemischt werden, um dann in den Trichter des ersten Mischers, der das gesamte Gemenge auf einmal aufzunehmen hat, geworfen zu werden. Die erste Mischmaschine ist eine Dreiwalzmaschine, bei der zwei Walzen nebeneinanderliegen und die dritte in der Mitte darunter angeordnet ist. Ein Zylinder, durch den eine mit Flügeln besetzte Welle gesteckt ist, die 2000 Umdrehungen in einer Minute macht, stellt die zweite Mischmaschine dar, in der die aus der Dreiwalzmaschine hineingefallene Masse feinst zerteilt wird. In einem Stockwerk tiefer befindet sich die wichtigste von allen Mischmaschinen. Diese besteht aus einem horizontalen heizbaren Zylinder, der mit einer mit Messern versehenen Achse durchsetzt ist und an dessen einer Endseite eine von Löchern durchbrochene Platte den Abschluß bildet. Am besten stellt man sich diese Maschine in Form der in den Küchen gebräuchlichen Fleischmaschinen vor, aber in großen Dimensionen. Die auf die Achse aufgesteckten Messer sind aus Chromstahl und haben zwei Klingen, deren Schneiden gegen die Austrittsöffnung gerichtet sind und die sich zwischen am Zylinder befestigter Abstreichmessern hindurchbewegen. Hierin wird die Linoleummasse so vorzüglich gemischt, daß man mit dem bloßen Auge die einzelnen zusammengekneteten Bestandteile nicht mehr zu unterscheiden vermag. Die nächste Maschine, in welche die Masse hineinfällt, ist ein Zweiwalzwerk, dessen eine Walze heiß, dessen andere dagegen kalt ist, so daß sich hieran das Linoleum ansetzt, wovon es in Form dünner Häute durch ein Abstreichmesser entfernt wird. Darauf folgt ein Zweiwalzwerk mit Kratzer, das in gleicher Weise arbeitet wie das vorher beschriebene Walzwerk, nur daß an Stelle des Abstreichmessers eine mit Stacheln besetzte Walze die Masse von der kalten Walze in kleinsten Stücken abreißt.

6. Auftragen der Masse auf das Grundgewebe. Das Grundgewebe, welches der Linoleummasse den Halt gibt, besteht aus Jute, von der man soviele Stücke zusammenfügt, bis man die erforderliche gesamte Länge der Linoleumbahn erreicht hat. Um die Masse auf die Jute aufzubringen, benutzt man einen Kalander, der aus einem Satz Walzen besteht, welche auf 121° C. geheizt sind und zwischen die das Grundgewebe eingeführt wird. Ein endloses Transportband führt dem Kalander vom Kratzer die lose Masse zu, der sie auf die Jute aufpreßt, welche von einer Holzrolle abgewickelt wird, dann, um etwaige Falten daraus zu entfernen über eine Spreizrolle läuft, weiter, zwecks Beseitigung von Feuchtigkeit, die das Festhaften der Linoleummasse beeinträchtigen könnte, über eine im Innern auf 200° erhitzte eiserne Walze geleitet wird und nun erst die Kalanderwalzen erreicht. Auch die fein zerteilte Linoleummasse gelangt nicht vom Kratzer unmittelbar zwischen die Kalanderwalzen, sondern wird vorher noch durch einen mit Dampf von 8 Atmosphären Spannung erwärmten Kasten geführt, wodurch sie stark erhitzt wird. Sobald die Linoleumbahn die Preßwalzen verlassen hat, kommt sie sofort zwischen ein Walzenpaar, das mit Wasser dauernd kühl gehalten wird; denn ohne Abkühlung würde ihre Oberfläche rauh und schwammig werden. Zu jeder Seite dieser Walzen befindet sich ein Stahlmesser, welches die Teile des zusammengepreßten Linoleums abschneidet, welche über das Grundgewebe hinausgetreten sind. Da die ungeschützte Jute die Neigung hat, sich mit Feuchtigkeit zu beladen, wodurch sie geschwächt und ihrer Widerstandsfähigkeit beraubt wird, überzieht man sie mit einer Rückseitenfarbe, die man vorteilhaft folgendermaßen zusammensetzt:

100 kg Harzöl,
80 „ rohes Leinöl,
50 „ Lacksatz,
20 „ Sikkativ,
15 „ Glättefirnis (Huile de litharge),
200 „ gepulverte Kreide,
100 „ roten Ocker,
20 „ vegetabilisches Schwarz,
12 „ Naphtha (White spirit).

Mit der angegebenen Menge kann man 300 laufende Meter Ware färben.

7. Das Trocknen und Bedrucken. Das Linoleum wird jetzt den Trockenkammern zugeleitet und dort in Falten von 15 bis 20 m Länge aufgehängt. Nachdem es bei einer Temperatur von 65—70° C. 48 Stunden darin verweilt hat, wird es herausgezogen und ins Lager oder zum Verkauf gebracht. Wenn das Linoleum trocken ist, kann es mit allen möglichen farbigen Mustern bedruckt werden.

Felix Fritz.

Bücher-Besprechungen.

Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozeße und Fabrikationsmethoden von Prof. Dr. **Robert Kremann** (Graz). — Mit 35 in den Text gedruckten Abbildungen. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — Preis Mk. 9.60.

Viel häufiger als man im allgemeinen annimmt, besteht ein Zusammenhang zwischen technischen Problemen und physikalisch-chemischen Theorien. Für unseren Leserkreis kommt z. B. in Betracht der Leinöltrockenprozeß, der im Wesen in einer Sauerstoffaufnahme besteht, welch letztere durch Mangan-, Kobalt- und Bleiverbindungen beschleunigt wird; diese Sikkativen sind als sog. Pseudokatalysatoren anzusehen, welche die Entstehung eines primär wirkenden Autokatalysators beschleunigen; das Studium autokatalytischer Vorgänge befördert daher auch das Verständnis des Vorgangs der Linoxyn-Bildung und hat z. B. Genthe veranlaßt, den — ja alle Autoxydationsprozesse in hohem Maße beschleunigenden — Einfluß des Lichtes, spez. der Strahlen kurzer Wellenlänge auch für den Trockenprozeß des Leinöls nutzbar zu machen. — Die Anwendung der Gleichgewichtslehre hat W. Hinrichsen und seine Mitarbeiter zu schönen Resultaten beim Studium der Kautschuk-Vul-



kanisation geführt und kann vielleicht auch für die Regenerationsprozesse von Altgummi von Bedeutung werden. — Bei der Färberei von Tierfasern spielen Absorptionsvorgänge eine Rolle. — Systeme mit zwei flüssigen Schichten sind von Bedeutung für die Theorie der Seifenfabrikation. — Das Studium der Koagulation kolloidaler Lösungen ist für die Abscheidung des Kautschuks aus Pflanzenmilch und des Kaseins aus tierischer Milch von Wichtigkeit. — Für Ueberführung von Oelsäure (bezw. Triolein) in Stearinsäure (bezw. Tristearin) kommen katalysche Prozesse in Betracht. — Diese Beispiele zeigen, daß es auch für den Praktiker sehr nützlich ist, die „graue Theorie" der physikalischen Chemie zu beachten, denn letztere hat einerseits zahlreiche empirische Erfahrungen der Technik zu erklären vermocht, anderseits auf zahlreiche neue Verfahren befruchtend gewirkt. — Prof. Kremann hat schon seit einer Reihe von Jahren in einem besonderen Kolleg den Studierenden der Grazer Universität ein zusammenhängendes Bild der Anwendung und Bedeutung der einzelnen physikalisch-chemischen Theorien auf technische Probleme geboten und dasselbe in vorliegendem Buche, das den 24. Band der Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden bildet, weiteren Kreisen zugänglich gemacht. Das Buch zerfällt in folgende Kapitel: die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie. — Weitere spezielle Anwendungen des Massenwirkungsgesetzes und des Einflusses der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstante. — Die Dissoziationsspannung. Anwendung der Phasenlehre. — Die Anwendung der Phasenlehre auf fest-flüssige Systeme. — Die Umwandlungserscheinungen bei den hydraulischen Bindemitteln. — Weitere Anwendungen der Phasenlehre. Der Verteilungssatz. Absorptionsverbindungen. Reziproke Salzpaare. -s.

Francis J. G. Beltzer, Industries du Lactose et de la Caseine végétale du Soja. — Librairie Bernard Tignol, Paris, 53bis, Quai des Grands-Augustins. — Preis Fr. 5.—.

Verfasser hat sich zunächst die Aufgabe gestellt, auf die Nutzbarmachung der Magermilch zur Herstellung von Milchzucker (Lactose) aufmerksam zu machen; dies hat dann dazu geführt, die gesamte industrielle Milchverwertung (Fabrikation von Butter, Caseïn, sterilisierte und pasteurisierte Milch etc.) in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. — Das erste Kapitel behandelt die Chemie der Lactose, das zweite die Butter- und Caseïnfabrikation, wobei die Einrichtungen zur Verarbeitung von 10000 Liter Milch täglich kalkuliert sind. Im dritten Kapitel ist die industrielle Herstellung des Milchzuckers an Hand zahlreicher Abbildungen beschrieben, wir finden weiter darin eine Kostenberechnung für die nötige maschinelle Anlage, sowie eine Kalkulation für den Betrieb; danach würde sich bei Verarbeitung von 10000 Liter Magermilch auf Milchzucker ein Nettogewinn von 60000 Frcs. per Jahr ergeben. — Der Autor hat dem Buche dann noch einen zweiten Teil zugefügt, der die Pflanzenmilch und das Caseïn der Sojabohne behandelt. Seit dem russisch-japanischen Kriege ist man auf diese in der Mandschurei, Indochina etc. eine große Rolle spielende Hülsenfrucht aufmerksam geworden und importiert solche bereits in großen Mengen nach Europa. In Indochina z. B. bilden Milch und Käse aus Sojabohnen die allgemeine Volksnahrung, Kuhmilch ist dort wenig bekannt. Beltzer beschreibt zunächst die Gewinnung der Sojamilch, dann deren mikroskopische Untersuchung (wir teilen solche an anderer Stelle mit); es folgt ein Kapitel über Pflanzenkäse, dann über Pflanzencaseïn für gewerbliche Zwecke; die Herstellung dieses Caseïns wird genau beschrieben, die nötige Fabrikseinrichtung, sowie die Herstellungskosten des Sojacaseïns kalkuliert, endlich Verwendungsmöglichkeiten für dieses Produkt angegeben. Das vorliegende Buch bildet den Band Nr. 144 der Bibliothèque des actualités industrielles. — In Frankreich hat man stets der industriellen Chemie besonderes Interesse entgegengebracht, tatsächlich besitzen wir in Deutschland keine ähnliche, direkt die Bedürfnisse der Praxis berücksichtigende Schule wie die Ecole centrale des arts et manufactures, aus der so viele französische Industrielle hervorgegangen sind und zu deren Publikation das vorliegende, sehr interessante und empfehlenswerte Werkchen unsers geschätzten Mitarbeiters, Prof. Beltzer, gehört. -s.

Das Wasser in der Textilindustrie. Von Dr. E. **Ristenpart** in Chemnitz. — Mit 32 Abbildungen. — Verlag Max von Criegern in Leipzig. — Preis Mk. 1.—.

Das erste Kapitel dieses von einem erfahrenen Fachmann gemeinverständlich und lebendig geschriebenen Büchleins behandelt die Beschaffenheit und das Awendungsgebiet des Wassers in der Färberei, Bleicherei und Appretur, das zweite die Reinigung des Wassers für Textilzwecke, wobei sehr ausführlich und an Hand zahlreicher Abbildungen auf die Methoden der Klärung, der Enthärtung, Enteisenung und Entmanganung, sowie der Abwehr der salpetrigen Säure eingegangen wird. Der dritte Abschnitt bringt Angaben über die Untersuchung des Wassers für Textilzwecke, während der letzte die Wasserreinigungskontrolle behandelt. — Das ca. 90 Seiten umfassende Büchlein dürfte den Praktikern ein willkommener Führer und Ratgeber auf diesem recht wichtigen Gebiete sein. -s.

Abwässer- und Entnebelungsfrage in der Textil-Industrie von **Dr. E. Ristenpart** in Chemnitz. — Mit 18 Abbildungen. — Verlag Max von Criegern in Leipzig. — Preis Mk. —.80.

Der Autor hat in einer Reihe von Vorträgen in der Ortsgruppe Chemnitz des Deutschen Färberverbandes sich die Aufgabe gestellt, eine allgemein faßliche und leichtverständliche Einführung in zwei für den Textil-Industriellen höchst wichtige Gebiete — Abwässer und Entnebelung — zu geben; in ähnlicher Weise wie frühere Vorträge über „Das Wasser in der Textil-Industrie", sind dann auch obige Vorträge in Broschürenform erschienen und dürfte der billige Preis des za. 80 Seiten umfassenden Büchleins dazu beitragen, demselben eine weite Verbreitung zu sichern. Ristenpart behandelt zunächst die Abwässerbeseitigung, dann die Abwässerreinigung; letztere wird entweder mit Rücksicht auf die Allgemeinheit außerhalb des eigentlichen Betriebes oder aber sie wird zur Rückgewinnung noch verwertbarer Stoffe innerhalb der Betriebe vorgenommen. — Die Reinigung außerhalb ist entweder eine mechanische oder chemische oder biologische Reinigung; besonders ausführlich und mit Erwähnung der auf der Dresdener Hygiene-Ausstellung gezeigten Verfahren wird das biologische (oder Oxydations-) Verfahren besprochen, weil es auch andere organische Verbindungen wie Stärke, Gerbstoffe, Farbstoffe außer den stickstoffhaltigen, fäulnisfähigen Stoffen unschädlich zu machen imstande ist und daher für die Wässer der Textilindustrie besonders geeignet erscheint. Spezielle Berücksichtigung findet auch die Anlage der Emscher Genossenschaft Essen-Ruhr, bei der mechanische und biologische Kläranlagen kombiniert sind. Die Reinigung innerhalb der Betriebe wird z. B. zur Rückgewinnung des Fettes aus den Wollwaschwässern bezw. den Seifenbädern der Seidenfärbereien, der Wiedergewinnung des Aetznatrons aus den Waschwässern bei der Merzerisation etc. angewandt. — Die Entnebelungsfrage ist von Bedeutung, nicht aus Gründen der Unfallverhütung oder Arbeitergesundheit, sondern um einen besseren Ueberblick über den Betrieb zu haben und Maschinen und Waren zu konservieren bezw. zu schützen. Autor geht zunächst auf die physikalischen Grundlagen der Nebelbildung ein, bespricht dann die Meßinstrumente und zeigt die Abhilfe durch natürliche resp. künstliche Lüftung oder künstliche Erwärmung, noch besser Kombination der beiden: gehörigen Lüftwechsel und möglichste Erwärmung der zugeführten Luft; zum Schlusse werden Entnebelungsanlagen, wie solche z. B. die Firma Benno Schilde liefert, veranschaulicht. — Das aus der Praxis für die Praxis geschriebene Büchlein ist recht zu empfehlen. -s.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 433956. A.-F. Fuchs. Plastische Masse, die sich zu in Wasser unlöslichen seide- oder haarähnlichen Fäden ausziehen läßt und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Masse wird gewonnen durch Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Gelatine. In einem mit Dampfmantel versehenen Gefäß läßt man bei etwa 80—100° auf ungefähr 7 L Ammoniumsulfatlösung von 20% unter fortwährendem Umrühren 5 L Gelatinelösung von 10% einwirken. Es sammelt sich am Boden des Gefäßes eine plastische Masse an, die durch Dekantieren abgetrennt wird. Die überstehende Flüssigkeit, die noch Ammoniumsulfat enthält, wird auf dieses Salz verarbeitet. Die plastische Masse wird in einen zweiten Behälter gebracht, durch um den Behälter geleiteten Dampf flüssig gehalten und unter Druck durch ein Rohr, das in einer Spitze endigt, ausgepreßt. Die Spitze braucht nicht sehr fein zu sein, durch einen um sie gelegten Mantel, durch den Wasser geleitet wird, wird sie auf geeigneter Temperatur gehalten. Durch die Temperatur wird die Feinheit der gebildeten Fäden bestimmt. Der Druck, unter dem die plastische Masse austritt, wird durch Preßluft erzeugt. Der gebildete Faden läuft über eine Trommel und dann durch mehrere Bäder, in denen er wasserunlöslich gemacht wird, z. B. durch ein 1%iges Kalium- oder Ammoniumbichromatbad, durch ein 1%iges Natriumbisulfitbad und schließlich durch eine 15%ige Ammoniumsulfatlösung. Ammoniumsulfat kann auch den vorhergehenden Bädern zugesetzt werden. Die erhaltenen Fäden können bei 100°C. getrocknet werden ohne zu schmelzen. S.

Französisches Patent 434602. J. Bourgeois, E. Nieuviarts und Ch. de Clercq. Verfahren, um Films, Häutchen, Fäden usw. aus Chardonnetseide undurchlässig zu machen. Das Verfahren besteht darin, daß man die zu behandelnden Fäden usw. in einem Bade von Petroleum zirkulieren läßt. Das imprägnierte Material trocknet beim Herauskommen aus dem Bade von selbst und fast sofort. Besonderes Trocknen ist nicht nötig. Man kann dasselbe Ziel auch erreichen durch Zusatz geeigneter Mengen von Petroleum bei der Herstellung der Seide, Films usw. S.

Französisches Patent 434868. G. Cahen. Neues Produkt zur Herstellung künstlicher Fäden usw. und Verfahren zu seiner Herstellung. Das Verfahren besteht darin, daß zu Kollodium Aluminiumsalze, Natriumformiat, Salpetersäure und Wasser zugesetzt werden. Je nach den herzustellenden Produkten werden die Mengen der Bestandteile abgeändert. Für künstliche Fäden werden z. B. genommen:

Kollodium	100 Gewichtsteile,
Chloraluminium . .	20 „
Natriumformiat . .	4—10 „
Salpetersäure . . .	6 „
Wasser	40—80 „

Man rührt mehrere Stunden stark durch, bis die viskose Masse vollkommen homogen geworden ist und flüssig wie Glycerin oder

dickes Oel ist. Man läßt mehrere Stunden stehen und dekantiert oder filtriert. Das Produkt ist dann fertig zum Gebrauch. Es läßt sich ohne Druck verspinnen, es fließt nur durch seine Schwere aus den Spinnöffnungen aus und erstarrt an der Luft beinahe beim Austreten aus den Spinndüsen. Die erhaltenen Fäden sind nach der Denitrierung mittels z. B. Ammoniumsulfhydrat weich, elastisch und widerstandsfähig, ihre Wasserfestigkeit ist größer als die nach anderen Verfahren hergestellter Fäden. Sie verdanken diese Eigenschaft der vereinigten Einwirkung von Natriumformiat, Chloraluminium und Salpetersäure. S.

Britisches Patent 1022 vom Jahre 1911. Th. W. Fox in Clarendon Crescent und W. Myers in Acresfield. Verbesserung an Vorrichtungen zur Behandlung künstlicher Fäden. Man kennt Vorrichtungen zur Herstellung künstlicher Fäden, bei denen der Faden von der Spule abgewunden, durch die Drehung der Spulenträger gezwirnt und schließlich gehaspelt wird, wobei die einzelnen Operationen gleichzeitig ausgeführt werden. Ferner sind Vorrichtungen bekannt, bei denen der Faden gezwirnt und gehaspelt wird, die Haspel aber für sich beweglich sind. Vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung, bei der der Faden von der Spule abgewunden, durch die Drehung des Spulenträgers gezwirnt, bei seinem Gange durch die Maschine mit Wasser, Säure oder einer anderen Flüssigkeit behandelt und schließlich gehaspelt wird und diese einzelnen Operationen gleichzeitig ausgeführt werden. Die zu beiden Seiten der Vorrichtung angeordneten aufrechtstehenden, drehbaren Spulenträger sind von Spritzblechen umgeben, die die von den bewickelten Spulen bei der Drehung abgeschleuderte Flüssigkeit auffangen. Der über den Spulenkopf abgezogene Faden wird durch die Drehung der Spule gezwirnt, er geht dann über einen Fadenführer nach dem Haspel, der verstellbare Arme hat und durch Reibungsräder bewegt wird. Durch einen Fußhebel kann der Haspel ein- und ausgeschaltet werden. Zwischen dem Fadenführer hinter der Spule und einem Fadenführer vor dem Haspel ist ein Gefäß mit Wasser oder Säure angeordnet, in welchem sich eine Walze dreht, die die Flüssigkeit auf den Faden überträgt. Oder der Faden wird durch geeignete Führung durch die Flüssigkeit geleitet. S.

Britisches Patent 9336 vom Jahre 1911. The Palatine Artificial Yarn Company Ldt. in Manchester. Verbessertes Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und ähnlicher Produkte. Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung künstlicher Seide aus Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak oder einer anderen Kupferverbindung. Es wurde gefunden, daß die in üblicher Weise hergestellten Lösungen sich in Berührung mit Luft verändern dadurch, daß der Sauerstoff der Luft auf die Zellulose oxydierend wirkt. Die dann durch Säuren oder Alkalien gefällte Zellulose gibt ein weniger haltbares Produkt als eine Zelluloselösung, die keiner Oxydation ausgesetzt gewesen ist, das Produkt ist weniger fest und weniger elastisch. Um diese Nachteile zu vermeiden, wird nach dem vorliegenden Patent das Auflösen der Zellulose, die verschiedenen Behandlungen der Lösung und das Fällen unter Ausschluß von Oxydation vorgenommen. Es wird im Vakuum oder unter Verwendung eines inerten Gases oder unter isolierenden Flüssigkeiten gearbeitet. Die Auflösung der Zellulose in der Kupferlösung wird beispielsweise vorgenommen in einer geschlossenen Mischmaschine, aus der die Luft durch Auspumpen entfernt ist, oder in der in bekannter Weise ein Vakuum erzeugt ist und aufrechterhalten wird, oder in die ein inertes Gas, z. B. Stickstoff, eingeleitet oder eine isolierende Flüssigkeit, z. B. Benzol, eingebracht ist. Die erhaltene Lösung wird in der üblichen Weise weiterbehandelt, z. B. durch das Filter geleitet, in den Druckkessel gebracht und bis zum Fällen im Vakuum oder sonstwie vor Oxydation geschützt gehalten. Das Verfahren gestattet, die Lösung lange Zeit unverändert aufzubewahren, es ist auch anwendbar für andere Zelluloselösungen oder Lösungen von Zellulosederivaten, z. B. von Viskose, die ebenfalls gegen Luft oder andere Oxydationsmittel empfindlich sind. Die Erfindung ist von G. Ditzler in Verviers (Belgien) mitgeteilt. S.

Britisches Patent 24045 vom Jahre 1911. J. E. Brandenberger in Thaon-les-Vosges. Verfahren zum Koagulieren von Viskose. Zum Koagulieren von Viskose sind alle Sulfate, auch Ammoniumsulfat, die Alkalichloride und -bisulfate vorgeschlagen worden. Ammoniumsulfat ist zweifellos eins der besten Fällmittel, doch steht sein verhältnismäßig hoher Preis seiner allgemeinen Anwendung entgegen. Vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Fällen von Viskose mit löslichen Thiosulfaten, z. B. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumthiosulfat. Die Einwirkung der Thiosulfate auf Viskose findet statt bei gewöhnlicher Temperatur, doch beschleunigt eine Temperaturerhöhung die Zersetzung. Neben der zersetzenden Wirkung üben die Thiosulfate noch die Wirkung aus, daß sie ausgezeichnete Lösungsmittel für Alkalipolysulfide sind, welche die Viskose verunreinigen. Neben der Fällung des Xanthogenats findet also gleichzeitig eine Reinigung statt. Die Kosten sind bei dem niedrigen Preis der Thiosulfate gering. Ein brauchbares Fällbad besteht z. B. aus 1 Teil kristallisiertem Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 1 Teil Wasser bei 50 ° C. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D.-R. Patent Nr. 243346 vom 1. 12. 1909. Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig und Walter Ostwald in Buckow, Kr. Lebus. Verfahren zur Verhinderung oder Verlangsamung des Verderbens von fertigen Gummigegenständen. (Zusatz zum Patent 221310 vom 1. November 1908.) Die Gegenstände werden nach dem Vulkanisieren mit neutralen oder basischen aromatischen oder heterozyklischen stickstoffhaltigen Körpern, Alkaloiden oder deren Lösungen oder Gemischen imprägniert. Man bestreicht z. B. einen Pneumatikmantel innen und außen mit einer 10prozentigen Lösung von Dimethylanilin in Benzol und läßt den Reifen, bevor man ihn in Benutzung nimmt, trocknen oder man stellt eine 3prozentige Lösung von Chinolin in Benzol her, läßt in dieser den Luftschlauch eines Pneumatiks 10 Minuten durchquellen und läßt den Reifen vor dem Eintalken und vor der Benutzung bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. K.

Französisches Patent Nr. 432818, Marc Wilmot Fink und Adolphe Kobiolke. Verfahren zur Herstellung pneumatischer Bandagen, Transmissionsriemen, Golfbällen und anderen Gegenständen teilweise oder ganz aus Kautschuk. Man bringt den für den betreffenden Gegenstand als Grundlage dienenden Stoff in einer Vakuumkammer unter, läßt hierauf eine halbflüssige oder pastöse Kautschuklösung einfließen, setzt alles unter Druck und bringt es in einer Form unter Vakuum, worauf man bei trockener Wärme (135—180° C) im Vakuum vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 433329. Charles Kolb. Verfahren zur Herstellung von Fässern durch Formung. Die aus je einem oder zwei symmetrischen Teilen geformten Fässer werden aus Holzstaub und Magnesiumchlorid hergestellt. K.

Britisches Patent Nr. 4620/1910, Francis Edward Mathews und Edward Halford Strange in London. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk und einem Zwischenprodukt. Man unterwirft ein ganz verseifbares Harz oder dergl. einer hohen Temperatur (250—450° C) und das dabei erhaltene Produkt einer fraktionierten Destillation. Die Fraktion 30—40° C enthält Isopren, das durch Kondensation und Polymerisation in Kautschuk übergeführt werden kann. K.

Britisches Patent Nr. 6540/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld, Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Gemische von Isopren und Erythren werden etwa 48 Stunden in einem Autoklaven auf 120° C. erhitzt. Eventuell kann man die Polymerisierung der genannten Substanzen befördernde Säuren und Salze zusetzen. K.

Britisches Patent Nr. 12477/1911, William Wallace Wildman und James Christy in Akron (Ohio). Verfahren zum Entschwefeln und Entvulkanisieren von Kautschuk. Der zerkleinerte Kautschuk wird zuerst bei Atmosphärendruck in einer Salzsäurelösung, alsdann in einer schwachen Alkalikarbonatlauge in einem offenen Gefäß und schließlich in einem geschlossenen Gefäß unter Druck mit Alkalikarbonatlösung mit höhrem Gehalt an kaustischem Alkali gekocht. K.

Britisches Patent Nr. 17124/1911, Firma W. Hiestrich in Hamburg Vorrichtung zur Extraktion von Kautschuk. Der Deckel der Vorrichtung trägt eine luftdicht verschließbare Einfüllvorrichtung, die eine drehbare mit Armen ausgestattete Welle enthält. K.

Britisches Patent Nr. 20/1911, William Clarkson in Lesmahagow. Behandlung des Milchsaftes aus Kautschuk- oder anderen Pflanzen. Man benutzt zur Koagulierung, Reinigung und Sterilisierung des Milchsaftes eine Lösung von Alkohol (Methylalkohol oder Gemisch dieses mit Aethylalkokol), Wasser und Aldehyd. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52116. Dr. Heinrich Linnekogel in Feuerbach bei Stuttgart (Deutschland.) Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Fasermaterial wird mit Leimlösung, einem hygroskopischen, einem gerbenden Mittel, sowie mit Oel und einem harzartigen Körper verarbeitet. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52118. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland). Verfahren zur Darstellung einer kautschukartigen Substanz. Man erwärmt $\beta.\gamma$-Dimethyl-$\alpha.\gamma$-butadiën eventuell in Gegenwart eines indifferenten Mittels. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52149. Bruno Melzer in Hetschburg bei Weimar (Deutschland). Verfahren zur Herstellung von Holz- oder Steinschliff nachahmenden Körpern. Verschieden gefärbte Massen, die je in einer Flüssigkeit suspendiert sind, werden abwechslungsweise auf eine Unterlage aufgetragen (aufgespritzt), absitzen gelassen und jede frische Schicht wird vor dem Auftragen einer neuen Schicht getrocknet. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52280. Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappy in Amsterdam (Niederlande). Animalische Stoffe werden ausgekocht und die dabei erhaltenen Brühen bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Schließlich werden die von den entstandenen Niederschlägen getrennten Lösungen eingedampft. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52281. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (Deutschland). Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Erythren (Divinyl) wird in Gegenwart eines die Polymerisation fördernden Mittels oder eines Lösungsmittels erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52366 Hugo Zwickl-Kieer in Zürich (Schweiz). Verfahren zur Herstellung von Bauteilen. Bimssteinkörner werden mittels Teerprodukten unhygrosko-

pisch gemacht, worauf die so behandelten Körner mit einem Bindemittel (Wasserglas mit Asbestpulver) zu Formkörpern gepreßt werden. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52142. Société Anonyme pour le Commerce & L'industrie du Caoutchouc in Anderlecht-Brüssel. Verfahren und Maschine zur mechanischen Fabrikation von Kautschukballons. Die durch Tauchen hergestellten oder aus einzelnen Teilen zusammengesetzten Werkstücke werden auf Formkörper aufgebracht, auf diesen durch Vulkanisierbäder geführt und sodann aufgeblasen. Die ganze Arbeit erfolgt mechanisch. H.

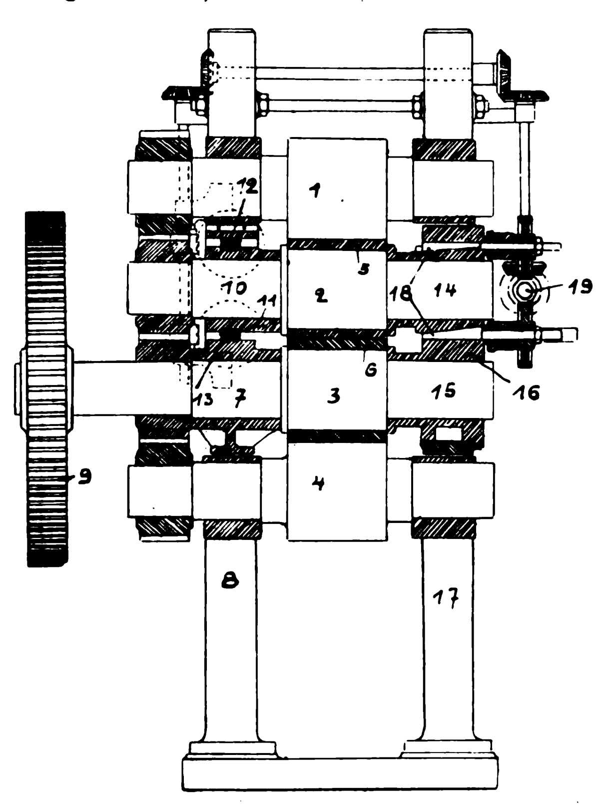
Schweizerisches Patent Nr. 52374. Dr. Johann Heilpern in Wien (Oesterreich). Verfahren zur Herstellung einer aus Bitumen enthaltenden Stoffen, Mineralstoffen und Faserstoffen bestehenden Massen. Massen aus den genannten bei 100—300° C. mit Pech gemischten Stoffen werden durch Kompression zu Röhren geformt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52437. Dr. Arthur Eichengrün in Berlin (Deutschland). Verfahren zur Herstellung von Schichten aus Azetyzellulose. Lösungen von Azetylzellulose, die eine Mischung von Flüssigkeiten enthalten, die in der Kälte Azetylzellulose ungelöst lassen, werden in Form von Schichten auf Unterlagen aufgetragen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52438. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld (Deutschland). Verfahren zur Darstellung von Formstücken aus Zelluloseazetat. Eine Penthachloraethan enthaltende Lösung von Zelluloseazetat wird der Formgebung unterworfen. K.

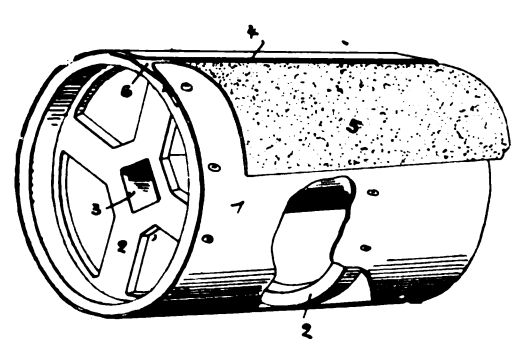
Schweizerisches Patent Nr. 52503. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutschland). Verfahren zur Darstellung einer kautschukartigen Substanz. Zusatz zu Patent Nr. 52118. β.γ-Dimethyl-α.γ-butadiën wird in Gegenwart einer basisch wirkenden Substanz und von Wasser erwärmt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1003496. André Olier in Clermont-Ferrand. Kalander. Von den vier Walzen 1, 2, 3, 4 des Kalanders tragen die Walzen 2 und 3 besondere aufgeschobene Mäntel 5 und 6, die entsprechend dem herzustellenden Gegenstand graviert sind. Der Zapfen 7 der Walze 3 ist im Gestell 8 gelagert und trägt das große Antriebszahnrad 9, während der Zapfen 10 sich in einem Lager 11 dreht, das mittels der Keile 12 und 13 verstellt



werden kann. Die Lager für die Zapfen 14 und 15 sind in einem besonderen Tragstück 16 vorgesehen, das im Gestell 17 mittels Schrauben befestigt ist. Zum Verstellen des Lagers für Zapfen 14 dienen die Keile 18. Diese sowie Keile 12 und 13 werden durch Schneckenräder, Schnecken, Zwischenwellen und Kegelräder von einer einzigen Handradwelle 19 gedreht. Zur Auswechselung der Walzenmäntel wird das Tragstück 16 nach Entfernung der Befestigungsschrauben seitlich herausgezogen, hierbei wird es an besonderen Führungen geführt. H.

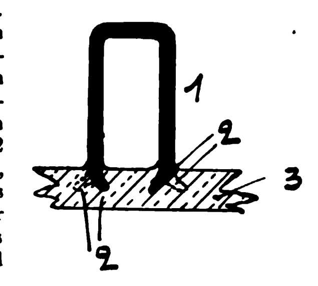
Amerikanisches Patent Nr. 1003593. William Gammeter in Cadiz (Ohio). Aufwickelrolle für Kautschukplatten. Eine dünne Blechtrommel 1 wird durch mehrere Radkreuze 2 getragen, die miteinander verbunden sind und vierkantige



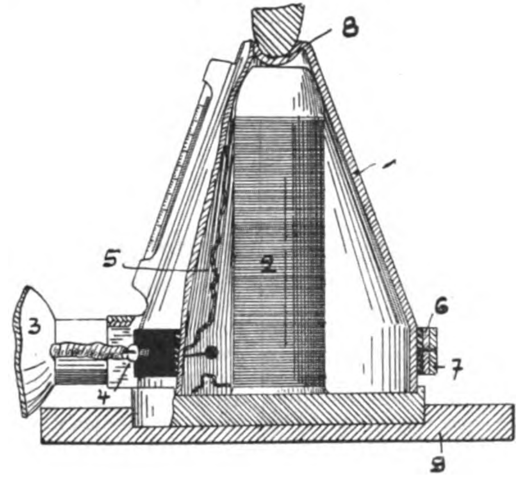
Löcher 3 besitzen, so daß die Trommel auf den Dorn der Aufwickelvorrichtung des Kalanders aufgeschoben werden kann. In einem Längsschlitz 4 der Trommel 1 ist ein Stoffstück 5 mittels einer Platte 6 befestigt, unter das das Ende des Zwischenstoffes gelegt wird. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1003773. Eugene A. Merill in Michigan. Isoliermaterial. Das Isoliermaterial besteht aus einem Gemisch von größeren Korkstückchen mit die Zwischenräume auszufüllendem, trockenem Asbestpulver. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1008029. William H. Gorman in Leominster (Massachusetts). Befestigung von Metallteilen an Zelluloidgegenständen. Die Metallteile 1 sind mit nach verschiedenen Richtungen verlaufenden Vorsprüngen 2 versehen und werden soweit erhitzt, daß beim Aufpressen des Metallteiles auf ein Zelluloidstück 3 dieses an der Berührungsstelle erweicht, so daß das Metall eindringen kann. Hierauf wird das Ganze schnell abgekühlt. H.



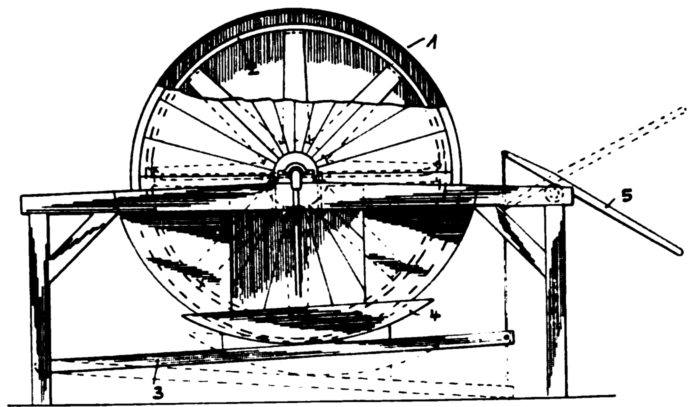
Amerikanisches Patent Nr. 1008469. Sanford H. Horne in San Francisco. Vulkanisiervorrichtung. In einem leichten Gehäuse 1 ist eine Heizspule 2 angebracht, deren Zuleitungen durch den hohlen Griff 3 geführt sind. Während von der einen isoliert befestigten Klemme 4 eine Leitung 5 unmittelbar zur Spule 2 gezogen ist, ist in die zweite Leitung eine bei einer bestimmten Temperatur die Stromzuführung automatisch unterbrechende Vorrichtung



eingeschaltet. Diese besteht aus zwei mit einander verbundenen Streifen 6 und 7, die das Gehäuse 1 umgeben und aus verschiedenen Metallen hergestellt sind. Der Doppelstreifen ändert bei bestimmter Erwärmung seine Krümmung, so daß eine Kontaktschraube von einem Kontaktstück abgehoben wird. Die Vertiefung 8 dient zur Aufnahme einer Druckschraube, um die Vorrichtung mit der auswechselbaren verschieden gestalteten Platte 9 gegen den Kautschukgegenstand pressen zu können. H.

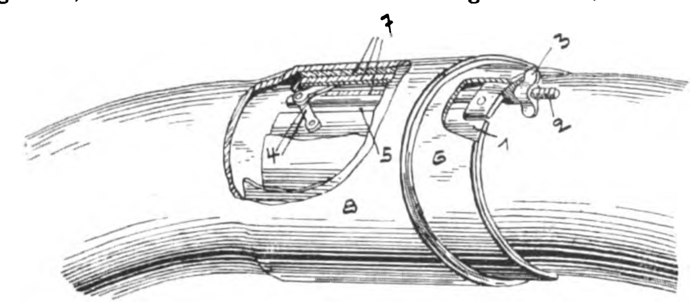
Amerikanisches Patent Nr. 1008972. Philip Fredrick Lenhart in Brooklyn. Verfahren zur Herstellung einer Korkmasse. Teilchen von gemahlenen Korkabfällen werden durch eine heiße Lösung von Gummi arabicum, Stärke, Gelatine, Zucker, Leim und Glyzerin miteinander verbunden. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1008607. Frank E. Mellinger und Henry H. Markley in Lumija (Mexiko). Vorrichtung zum Koagulieren von Kautschuk. Eine hohle Trommel 1 ist drehbar gelagert und enthält eine Rohrspirale 2, der durch die hohle Achse der Trommel Heizdampf zugeführt wird. Unter der Tommel ist auf einer Schwinge 3 ein Behälter 4 für Kautschukmilch angeordnet, der mittels des Hebels 5 soweit angehoben werden kann, daß die Trommel 1 in die Kautschukmilch eintaucht. Ist hierbei die mechanisch gedrehte Trommel auf dem ganzen Mantel mit Kautschukmilch überzogen, dann wird der Behälter 4 gesenkt, bis der in der aufgetragenen Flüssigkeit enthaltene Kautschuk auf



der Trommel zu einer vollständigen Schicht erstarrt ist. Hierauf wird der Behälter 4 wieder angehoben und sofort, bis eine genügend dicke Kautschukplatte erhalten ist, die von der Trommel abgezogen wird. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1009002. Walter Henry Welch in London. Vorrichtung zur Herstellung der Verbindung von Schlauchenden. Zur Verbindung von Schlauchenden, deren Innenraum nach der Verbindung nicht mehr zugänglich ist, z. B. Luftschläuche für Radreifen, wird das eine Schlauchende durch ein gespaltenes Rohr gezogen, durch dessen Schlitz eine Entfernung des Schlauches möglich ist, auf diesem Rohr zweimal umgefaltet, die obere Schicht mit Kautschuklösung bestrichen, das zweite



Schlauchende übergeschoben und das ganze vulkanisiert. Um hierbei zwischen der die Schlauchenden umgebenden Form und dem Kautschuk die nötige Pressung zu erzeugen, wird das Schlitzrohr 1 mittels einer Spreizvorrichtung gespreizt, die aus einer Schraube 2 mit Flügelmutter 3 und Hebeln 4 besteht. Um den Schlitz 5 zu verdecken, ist über Rohr 1 ein zweites Rohr 6 geschoben, dessen Schlitz auf der entgegengesetzten Seite liegt. 7 sind die Lagen des einen Schlauchendes, 8 ist das zweite Schlauchende. H.

Kongresse und Ausstellungen.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Washington. In Abteilung Vb sollen Kautschuk und andere plastische Stoffe behandelt werden und zwar in folgenden Gruppen: 1. Herstellung und Verwertung von Kautschuk, Guttapercha usw.; 2. Plastische Zelluloseverbindungen aus Zellulosenitraten, -Azetaten usw.; 3. Plastische Stoffe, durch Synthese erzeugt; 4. Plastische Stoffe aus Kasein und Gelatines; 5. Linoleum, Wachstuch, künstliches Leder, künstliche Seide, sowie Films für photographische Zwecke. — In Abteilung VIa (Stärke, Zellulose und Papier) kommen für unsere Leser folgende Gruppen besonders in Betracht: 25. Chemische und physikalische Eigenschaften der Zellulose; 28. Hydratation der Zellulose; 29. Hydrolyse der Zellulose; 31. Theorie des Zellulosemoleküls; 32. Veresterung der Zellulose; 33. Verseifung der Zelluloseester; 34. Zelluloseazetate; 35. Zelluloseformiate; 36. Zellulosebenzoate; 37. Viskose; 38. Einwirkung von Kupferoxydammoniak auf Zellulose; 39. Einwirkung von Zinkchlorid auf Zellulose; 40. Einwirkung von Schwefelsäure auf Zellulose; 41. Einwirkung von Natronlauge auf Zellulose; 42. Niedrigere Nitrate der Zellulose; 43. Zelluloid; 44. Gemischte Ester der Zellulose; 45. Zellulosefilms; 46. Künstliche Seide; 47. Künstliches Roßhaar; 48. Künstliche Borsten; 49. Lösungsmittel für Zellulose-Ester.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1911 und den Vorjahren. (Fortsetzung.)

Statistische Nummer 640. Waren ganz oder teilweise aus Zellhorn oder ähnlichen Formerstoffen (z. B. Galalith), anderweit nicht genannt, soweit sie nicht durch die Verbindung mit anderen Stoffen unter andere Nummern fallen oder als Nachahmungen höher belegter Waren anzusehen sind.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	2296	1740	1484
	Wert	9336	7074	1484
Davon aus:				
Dänemark	Dz.	84	53	37
	Wert	.	48	37
Frankreich	Dz.	563	498	460
	Wert	.	5688	460
Großbritannien	Dz.	1140	840	685
	Wert	.	1022	685
Italien	Dz.	106	79	48
	Wert	.	71	48
Oesterreich-Ungarn	Dz.	276	193	176
	Wert	.	174	176
Rußland in Europa	Dz.	.	7	8
	Wert	.	6	8
Schweden	Dz.	.	4	7
	Wert	.	4	7
Schweiz	Dz.	38	22	15
	Wert	.	20	15
Ausfuhr im ganzen	Dz.	15755	14086	11074
	Wert	15175	10565	8859
Davon nach:				
Belgien	Dz.	226	190	213
	Wert	.	143	170
Bulgarien	Dz.	.	18	14
	Wert	.	14	11
Dänemark	Dz.	526	554	422
	Wert	.	416	338
Finland	Dz.	.	110	110
	Wert	,	83	88
Frankreich	Dz.	954	619	627
	Wert	.	463	502
Griechenland	Dz.	.	13	10
	Wert	.	10	8
Großbritannien	Dz.	3262	3599	2601
	Wert	.	2698	2081
Italien	Dz.	715	599	425
	Wert	.	448	340
Niederlande	Dz.	991	937	681
	Wert	.	702	545
Norwegen	Dz.	361	314	184
	Wert	.	236	147
Oesterreich-Ungarn	Dz.	785	582	581
	Wert	.	436	465
Portugal	Dz.	.	68	64
	Wert	.	51	51
Rumänien	Dz.	.	32	20
	Wert	.	24	16
Rußland in Europa	Dz.	950	737	673
	Wert	.	552	539
Rußland in Asien	Dz.	.	5	15
	Wert	.	4	12
Schweden	Dz.	720	627	469
	Wert	.	466	373
Schweiz	Dz.	728	817	478
	Wert	.	612	382
Serbien	Dz.	.	31	12
	Wert	.	23	10
Spanien	Dz.	201	131	125
	Wert	.	98	100
Türkei in Europa	Dz.	.	144	95
	Wert	.	108	76
Türkei in Asien	Dz.	.	47	41
	Wert	.	35	33
Aegypten	Dz.	.	54	91
	Wert	.	41	73
Britisch-Südafrika	Dz.	.	48	26
	Wert	.	36	21
Britisch-Westafrika	Dz.	.	44	16
	Wert	.	33	13
Kamerun	Dz.	.	18	14
	Wert	.	14	11
Britisch-Indien	Dz.	289	261	206
	Wert	.	196	165
China	Dz.	.	18	28
	Wert	.	14	22
Japan	Dz.	.	41	131
	Wert	.	31	105
Niederländisch-Indien	Dz.	211	152	94
	Wert	.	114	75
Philippinnen	Dz.	.	31	49
	Wert	.	23	39
Argentinien	Dz.	913	883	772
	Wert	.	661	618

	Maßstab	1911	1910	1909
Bolivien	Dz.	.	16	14
	Wert	.	12	11
Brasilien	Dz.	420	405	332
	Wert	.	304	266
Kanada	Dz.	148	123	46
	Wert	.	92	37
Chile	Dz.	167	223	218
	Wert	.	167	174
Kolumbien	Dz.	.	51	42
	Wert	.	38	34
Costarica	Dz.	.	13	15
	Wert	.	10	12
Kuba	Dz.	.	29	18
	Wert	.	22	14
Ecuador	Dz.	.	15	16
	Wert	.	11	13
Guatemala	Dz.	.	18	8
	Wert	.	14	6
Mexiko	Dz.	236	293	170
	Wert	.	220	136
Nicaragua	Dz.	.	7	12
	Wert	.	5	10
Salvador	Dz.	.	13	9
	Wert	.	10	7
Uruguay	Dz.	.	66	116
	Wert	.	50	93
Peru	Dz.	.	24	28
	Wert	.	18	22
Venezuela	Dz.	.	38	30
	Wert	.	29	24
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1415	710	508
	Wert	.	532	406
Australischer Bund	Dz.	168	153	89
	Wert	.	115	71
Neuseeland	Dz.	.	13	14
	Wert	.	10	11

Zellulose.

Statistische Nummer 650 b. Halbzeug (Halbstoff zur Papier- und Pappenbereitung), breiartig oder in fester Form, auch gebleicht oder gefärbt oder mit mineralischen Stoffen, Leim usw. versetzt, chemisch bereiteter Holzstoff (Zellstoff, Zellulose); Stroh-, Esparto- und anderer Faserstoff.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	471933	360300	325534
	Wert	7692	5873	5641
Davon aus:				
Finland	Dz.	62880	43310	28054
	Wert	.	671	449
Frankreich	Dz.	.	1524	1463
	Wert	.	30	26
Niederlande	Dz.	.	2265	2691
	Wert	.	41	48
Norwegen	Dz.	25464	34817	24113
	Wert	.	522	374
Oesterreich-Ungarn	Dz.	93162	94993	90958
	Wert	.	1710	1819
Rußland in Europa	Dz.	.	5957	5069
	Wert	.	95	86
Schweden	Dz.	265284	163526	158810
	Wert	.	2535	2541
Schweiz	Dz.	.	720	466
	Wert	.	12	8
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	9387	8929	13298
	Wert	.	179	279
Ausfuhr im ganzen	Dz.	1658633	1707530	1473160
	Wert	31177	32581	29493
Davon nach:				
Belgien	Dz.	115981	108651	111349
	Wert	.	1833	2229
Dänemark	Dz.	.	1093	1213
	Wert	.	27	24
Finland	Dz.	.	1719	1569
	Wert	.	51	31
Frankreich	Dz.	373393	364031	304169
	Wert	.	7634	6090
Großbritannien	Dz.	290138	316037	308912
	Wert	.	5015	6184
Italien	Dz.	200398	175421	157811
	Wert	.	3521	3159
Niederlande	Dz.	68011	60989	49629
	Wert	.	1168	994

	Maßstab	1911	1910	1909
Norwegen	Dz.	.	783	788
	Wert	.	23	16
Oesterreich-Ungarn	Dz.	34586	43235	26224
	Wert	.	872	525
Portugal	Dz.	6794	6567	2241
	Wert	.	145	45
Rußland in Europa	Dz.	16402	15389	15698
	Wert	.	514	314
Schweden	Dz.	6981	7009	6258
	Wert	.	177	125
Schweiz	Dz.	29285	30267	30618
	Wert	.	618	613
Spanien	Dz.	74237	57761	25099
	Wert	.	1137	503
Britisch-Indien	Dz.	.	1194	2227
	Wert	.	24	45
Japan	Dz.	.	7203	1387
	Wert	.	137	28
Argentinien	Dz.	18654	59823	93137
	Wert	.	1150	1865
Chile	Dz.	.	1267	152
	Wert	.	19	3
Mexiko	Dz.	7097	8123	6579
	Wert	.	177	132
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	403691	440140	326275
	Wert	.	8317	6532

Wachstuch.

Statistische Nummer 504 a. Wachstuch, grobes, mit rauher Oberfläche, unbedruckt, ohne Musterpressung (Packtuch); Packfilz, ungefärbt.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	73	55	70
	Wert	11	8	10
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	61	41	34
	Wert	.	6	5
Ausfuhr im ganzen	Dz.	1649	1554	1518
	Wert	382	365	319
Davon nach:				
Dänemark	Dz.	300	325	226
	Wert	.	67	47
Niederlande	Dz.	.	267	279
	Wert	.	41	59
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	75	90
	Wert	.	28	19
Schweden	Dz.	220	209	225
	Wert	.	69	47
Schweiz	Dz.	.	41	57
	Wert	.	6	12
Britisch-Indien	Dz.	.	8	83
	Wert	.	1	17
Brasilien	Dz.	.	89	69
	Wert	.	30	15

Statistische Nummer 504b. Wachstuch, grobes, mit glatter Oberfläche oder bedruckt oder mit Musterpressung: Ledertuch; Packtuch, mit Papier unterklebt oder überklebt; anderes als grobes Wachstuch; Packfilz, gefärbt; Wachsmusselin und Wachstaft.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	2196	3127	2504
	Wert	509	726	509
Davon aus:				
Belgien	Dz.	.	6	14
	Wert	.	2	4
Frankreich	Dz.	.	82	98
	Wert	.	21	22
Großbritannien	Dz.	1842	2592	2030
	Wert	.	597	407
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	52	72
	Wert	.	15	18
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	154	362	275
	Wert	.	83	55
Ausfuhr im ganzen	Dz.	7344	7800	6419
	Wert	1660	1714	1367

	Maßstab	1911	1910	1909
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	362	361
	Wert	.	81	77
Dänemark	Dz.	.	290	306
	Wert	.	53	65
Frankreich	Dz.	764	797	510
	Wert	.	193	109
Großbritannien	Dz.	.	127	73
	Wert	.	34	16
Italien	Dz.	.	98	46
	Wert	.	28	10
Niederlande	Dz.	.	577	541
	Wert	.	116	115
Norwegen	Dz.	.	114	107
	Wert	.	31	23
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	234	267
	Wert	.	72	57
Rumänien	Dz.	.	94	58
	Wert	.	25	12
Rußland in Europa	Dz.	.	211	131
	Wert	.	69	28
Finland	Dz.	.	34	71
	Wert	.	8	15
Schweden	Dz.	.	310	268
	Wert	.	69	57
Schweiz	Dz.	1425	1657	1494
	Wert	.	325	318
Serbien	Dz.	.	43	49
	Wert	.	10	10
Spanien	Dz.	.	222	212
	Wert	.	49	45
Britisch-Indien	Dz.	.	109	106
	Wert	.	17	23
Japan	Dz.	.	15	60
	Wert	.	2	13
Siam	Dz.	.	1	49
	Wert	.	0	10
Argentinien	Dz.	.	370	214
	Wert	.	79	46
Brasilien	Dz.	.	452	298
	Wert	.	131	63
Chile	Dz.	.	971	625
	Wert	.	177	133
Cuba	Dz.	.	104	102
	Wert	.	22	22
Mexiko	Dz.	.	107	95
	Wert	.	23	20
Peru	Dz.	.	42	29
	Wert	.	7	6
Uruguay	Dz.	.	39	48
	Wert	.	8	10

Statistische Nummer 505a. Gewebe, durch Ueberstreichen oder Tränken mit Oelfirnis oder mit Stoffen metallischen Ursprungs, durch Teeren oder sonst eine Behandlung mit anderen Stoffen als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, grobe; auch Schiefertuch.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	749	651	483
	Wert	97	85	48
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	711	583	429
	Wert	.	77	43
Ausfuhr im ganzen	Dz.	8126	7963	6149
	Wert	.	1702	1236
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	307	258
	Wert	.	52	52
Dänemark	Dz.	1611	1093	535
	Wert	.	209	108
Bulgarien	Dz.	.	101	5
	Wert	.	17	1
Frankreich	Dz.	.	88	87
	Wert	.	26	18
Großbritannien	Dz.	.	150	165
	Wert	.	34	33
Italien	Dz.	1010	883	231
	Wert	.	198	46
Niederlande	Dz.	1066	1011	1115
	Wert	.	212	224
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	240	99
	Wert	.	64	20
Norwegen	Dz.	.	594	417
	Wert	.	105	84
Rußland in Europa	Dz.	336	189	235
	Wert	.	79	47
Schweden	Dz.	.	484	370
	Wert	.	95	74
Schweiz	Dz.	.	433	474
	Wert	.	101	95
Rumänien	Dz.	.	34	34
	Wert	.	10	7
Serbien	Dz.	.	32	85
	Wert	.	6	17
Spanien	Dz.	.	15	50
	Wert	.	3	10
Deutsch-Ostafrika	Dz.	.	47	54
	Wert	.	12	11
Deutsch-Südwestafrika	Dz.	.	58	44
	Wert	.	14	9
Kamerun	Dz	.	53	70
	Wert	.	9	14
China	Dz.	.	80	60
	Wert	.	5	[illegible]
Niederländisch-Indien	Dz.	.	62	6
	Wert	.	11	1
Argentinien	Dz.	.	941	973
	Wert	.	206	196
Mexiko	Dz.	.	98	39
	Wert	.	19	8
Brasilien	Dz.	.	231	148
	Wert	.	58	30
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	.	156	126
	Wert	.	32	25

Statistische Nummer 505b. Gewebe, durch andere Stoffe als Kautschuk, Guttapercha oder Zellhorn wasserdicht gemacht, andere als grobe.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	645	658	729
	Wert	135	138	131
Davon aus:				
Belgien	Dz.	225	220	251
	Wert	.	46	45
Großbritannien	Dz.	171	174	160
	Wert	.	37	29
Ausfuhr im ganzen	Dz.	2456	1981	1079
	Wert	727	492	277
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	18	6
	Wert	.	6	2
Dänemark	Dz.	.	153	44
	Wert	.	33	11
Großbritannien	Dz.	.	13	10
	Wert	.	3	3
Italien	Dz.	.	196	190
	Wert	.	52	49
Niederlande	Dz.	.	137	102
	Wert	.	34	26
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	84	55
	Wert	.	34	14
Norwegen	Dz.	400	290	147
	Wert	.	59	38
Rußland in Europa	Dz.	.	28	24
	Wert	.	13	6
Schweden	Dz.	.	29	41
	Wert	.	11	11
Schweiz	Dz.	.	382	194
	Wert	.	87	50
Serbien	Dz.	.	—	70
	Wert	.	—	18
Spanien	Dz.	.	33	7
	Wert	.	6	2
Argentinien	Dz.	.	291	46
	Wert	.	59	12
Brasilien	Dz.	.	85	60
	Wert	.	24	15
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	.	14	2
	Wert	.	6	0

(Schluß folgt.)

Technische Notizen.

Mikroskopische Untersuchung der Soja-Milch. Von **Francis Beltzer** (Deutsch von Dr. Strübin). In letzter Zeit hat die Soja-Milch an immer mehr sich steigerndem Interesse gewonnen und veranlaßte mich dies, dieselbe einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Einige Resultate hievon mögen hier erwähnt werden. Unter dem Mikroskop bei starker Vergrößerung betrachtet, zeigt die Soja-Milch eine Menge kleiner Kügelchen, deren Durchmesser 0,005 mm — 0.001 mm nicht übersteigt. Die meisten dieser kleinen Kügelchen sind bei einer Vergrößerung von 700 deutlich in einer lebhaften Bewegung zu sehen. Man bemerkt auch einige Kügelchen, welche einen Durchmesser von 0,01 mm — 0,012 mm erreichen; sie sind aber selten. In etwas größerer Menge sind mittelgrosse Kügelchen vorhanden, deren Durchmesser von 0,005 mm bis 0,08 mm schwankt. Zusammenfassend wiederhole ich: Man bemerkt sofort die großen Schwankungen der Durchmesser dieser Kügelchen, die kleinsten sind in sehr großer Menge vorhanden, die mittleren weniger zahlreich und die großen sehr selten. Jod, gelöst in Jodkalium, färbt diese Kügelchen nicht, ein Beweis, daß sie nicht aus stärkemehlartiger Substanz bestehen; ebenso werden sie weder von Methylenblau, noch von Rutheniumrot gefärbt (Fig. 1). Eine Lösung von Jod in Methylalkohol koaguliert diese Emulsion sofort; Schwefelsäure bewirkt dasselbe. Werden die Kügelchen der gewöhnlichen

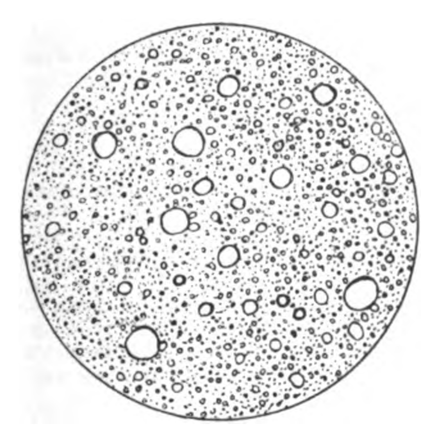


Fig. 1. Mikroskopische Ansicht der Kügelchen der Soja-Milch, welche die großen Unterschiede der Durchmesser und die Menge der kleinen Kügelchen zeigt. Unter dem Ultramikroskop untersucht, zeigen diese kleinen Kügelchen die lebhaften und raschen Bewegungen, gleich wie die Kügelchen der gewöhnlichen Milch. Bei Hell bemerkt man weiter keine Erscheinung; im dunkeln Feld des Mikroskopes verschwinden die Kügelchen.

Milch unter den gleichen Bedingungen den gleichen Reaktionen unterworfen, so verhalten sie sich ähnlich; sie werden weder durch Jodlösung in Jodkalium, noch durch Methylenblau und Rutheniumrot gefärbt. Eine Jodlösung in Methylalkohol und Schwefelsäure koaguliert ebenfalls die tierische Milch. In diesen zwei Fällen bemerkt man absolut keine Polarisation; die Kügelchen der gewöhnlichen Milch, sowie diejenigen der tierischen Milch verschwinden, sobald das Feld des Mikroskopes dunkel erscheint. Unter dem Mikroskop gesehen offenbart sich der Unterschied der Tiermilch von der Pflanzenmilch sofort dadurch, daß die Kügelchen der ersteren andere Durchmesser haben und diese Durchmesser sehr regelmäßig sind. Dieselben schwanken zwischen 0,001 mm bis 0,01 mm, aber man bemerkt auch sofort eine Mehrzahl mittlerer Kügelchen von 0,005 mm Durchmesser. Die kleinen Kügelchen der Tiermilch zeigen wiederum eine lebhafte, charakteristische Bewegung. Zusammenfassend wiederhole ich: Die Soja-Milch ist eine wirkliche Milch aus fettalbuminoiden Stoffen bestehend und nicht aus Stärkekörnern, sie ist eine Pflanzenmilch.

Untersuchungen der Soja-Hüllen. In besonderen Versuchen habe ich die auf dem Filter bleibenden Hüllen (Schalen) untersucht, um zu sehen, ob die stärkemehlartigen Stoffe in einem gewissen Verhältnis stehen. Sie wurden bei einer Vergrößerung von 700 untersucht und offenbarten sich dabei vornehmlich als polygonale Zellen. Es gelang mir nicht, mit einer Jodlösung in Jodkalium eine Blaufärbung hervorzurufen, welche Erscheinung auf die Abwesenheit von stärkemehlartigen Stoffen bezw. von Stärke schließen ließ; Stärke gibt unter den gleichen Bedingungen sofort eine tiefe Färbung. Die vollständige Abwesenheit von Stärke in diesen Körnern ist also ein positives und zugleich überraschendes Charakteristikum. Es ist in der Tat sehr selten, daß ein Korn keine stärkehaltigen Substanzen enthält, und zwar auch nicht einmal in den geringsten Mengen. Die Farbe, welche man durch eine Jodlösung in Jodkalium erhält, ist goldgelb; eine charakteristische Erscheinung der Holzzellulose. — Methylenblau und Rutheniumrot färben diese Substanzen, welche hauptsächlich aus Holzzellen bestehen, ebenfalls. In einzelnen Partien, wo die Hüllen sehr angehäuft sind, bemerkt man eine lebhafte Polarisation. Diese Anhäufungen erscheinen hell im dunklen Feld des Mikroskopes. Fig. 2 ist die mikroskopische Ansicht der Soja-Hüllen.

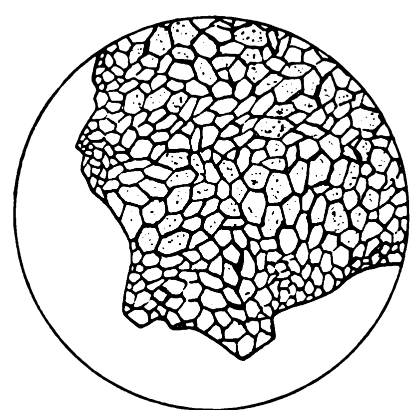


Fig. 2. Mikroskopische Ansicht der Hüllen der Soja-Körner, von der Milch getrennt. Man bemerkt zellige Partien oder Zellengewebe mit polygonalen Zellen. Einige Partien polarisieren das Licht und es erscheint ausgesprochen hell im dunkeln Feld des Mikroskopes.

„Rauschitt“, ein neuer Ersatzstoff für Horn und Schildpatt. — Von beteiligter Seite wird uns geschrieben: Die Erzeugung von Ersatzstoffen für Naturprodukte hat in den letzten Jahren überraschende Erfolge aufzuweisen gehabt, — so zwar, daß man bei Erscheinen eines neuen Materials, demselben nicht mehr mit jenem argwöhnischen Lächeln begegnet, wie in früherer Zeit! — Aus Fachkreisen kommt die Nachricht, daß ein Ersatzprodukt für Horn und Schildpatt mit vorzüglichen Qualitäten hergestellt wird, welches gegenwärtig die Aufmerksamkeit der Interessenten im hohen Grade erregt. Dieser Kunststoff, „Rauschitt“ genannt, ist ein Material, welches mittelst eines einfachen Verfahrens aus dünnen Schafhörnern erzeugt wird, welche sonst nur noch zu Düngerzwecken Verwendung fanden. — Das „Rauschitt“ ist nicht bloß bestimmt Naturhorn und Schildpatt zu ersetzen, sondern soll auch an die Stelle von Galalith, Zelluloid, Bakelit treten, welche Kunstprodukte wegen ihres hohen Preises und der anhaftenden Mängel keinen vollkommenen Ersatz für echtes Horn bilden. Bekanntlich ist Zelluloid seit kurzer Zeit für Kämme, Nadeln etc. in Amerika verboten, — und dürfte England mit diesem Verbot nachfolgen. Galalith und Bakelit sind aber sehr stark hygroskopisch, da sie den Glanz der Polierung dadurch mit der Zeit verlieren, und sogar bei feuchter Aufbewahrung zerbröckeln. „Rauschitt“ ist ein überaus homogenes Material von größter Zähigkeit, Elastizität und Biegsamkeit, welches sich genau wie Horn bearbeiten läßt, formbeständig ist, und einen prächtigen andauernden Hochglanz durch Polieren annimmt. Es wird durchsichtig und undurchsichtig hergestellt, hat ein spezifisches Gewicht von 1,20—1,30, kann aber auch für gewisse Zwecke bis zur Dichtigkeit des Elfenbeins, mit 1,70—1,90 spezifischen Gewichts, erzeugt werden. Es können Platten in beliebiger Größe und Dicke, Scheiben und Stäbe oder geformte Gegenstände hergestellt werden. — Dieses Kunsthorn ist fast gar nicht hydroskopisch und wird vor der Verarbeitung 2—3 Stunden in Wasser gelegt. Das Material nimmt die herrlichsten Farben an, es können auch alle Texturen und Lagerungen wie z. B. von Naßhorn nachgeahmt werden. Die Abfälle bei der industriellen Verwertung werden sodann abermals zu einem billigen undurchsichtigen Material verarbeitet und findet dieses nicht bloß in der Knopffabrikation, sondern auch in der elektrischen Industrie an Stelle des teuren Hartgummi eine wertvolle Verwendung. Dadurch, daß die Herstellung dieses neuen Kunsthorns in einer überraschend kurzen Zeit möglich ist, — man benötigt nämlich von der ersten Prozedur, dem Hornwaschen, — bis zur Vollendung des verarbeitungsfähigen Materials, nur annähernd 12 Stunden, während andere Kunststoffe wie z. B. Galalith oder Zelluloid bis zu 20 Wochen und mehr an Herstellungsdauer erfordern, kann das Betriebskapital viel öfter „umgedreht“ werden wie bei obgenannten Materialien. Auch ist bei diesem Kunststoff stets mit einer raschen Lieferungsmöglichkeit zu rechnen, umsomehr, da auch nie eine Rohmaterial-Knappheit an Schafhörnern eintreten kann. Nicht bloß in der Schönheit, vorzüglichen Qualität und ungewöhnlichen Verwendbarkeit liegt der hohe Wert dieser Kunsthorn-Masse, sondern in der geradezu enormen Billigkeit dieses Materials. Der Erzeugungspreis stellt sich für die durchsichtige Qualität auf zirka 95 Mk., für die zweite undurchsichtige Qualität sogar auf zirka 75 Mk. pro 100 Kilo. „Rauschitt“ ist daher gegenüber den in kolossalen Massen in den Handel gebrachten anderen Kunststoffen, wie Galalith, Zelluloid, Barkelit oder Hartgummi, in eminenter Weise konkurrenzfähig. Infolge der ausgezeichneten Verwendbarkeit und des ungewöhnlich billigen Erzeugungspreises dieses Kunsthorns, wird es sicher in Kürze von allen einschlägigen Industrien aufgenommen werden. K.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8m. D. 24553. Verfahren zum Färben von geformten Gebilden aus Zelluloseazetaten. — Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. — 18 I. 11.

29a. B. 60163. Spinnmaschine für Kunstseidefäden. — B. Borzykowski in Charlottenburg. — 15. IX. 10.

75b. G, 34422. Herstellung biegsamer Ornamente unter Verwendung von aus Wachs, Kunstwachs o. dgl. hergestellten Formen. — Willy Gumpel in Berlin. — 1. VI. 11.

12o. F. 32191. Verfahren zur Darstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., in Elberfeld. — 15. 4. 11.

12o. S. 32783. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseazetaten — Société Chimique des Usines du Rhône Anciennement Gilliard, P. Monnet & Cartier in Paris. — 14. XII. 10.

39a. B. 62509. Verfahren zum sicheren Ueberführen des aus einer Schlitzdüse austretenden Zellulosestreifens in das Koagulationsbad und die daran anschließenden Bäder. — Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges, Frankreich. — 25. 3. 11.

39b. B. 62328. Verfahren zur Herstellung elastischer, hornartiger Massen aus Kasein; Zusatz z. Patent 241887. — Internationale Galalith-Gesellschaft Hoff & Co. in Harburg a. Elbe — 13. III. 11.

39c. C. 20258 Verfahren zur Herstellung elastischer Massen; Zus. z. Anm. C. 19353. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. — 6. VIII. 10.

39b. C. 20259. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnähnlichen Produkten; Zus. z. Anm. C. 19353. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. — 6. VIII. 10.

39b. T. 15524. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Alkalialbuminaten. — Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteïne-Maatschappy in Amsterdam. — 29. VIII. 10.

81e. W. 37018. Sicherheitsverschluß für Gefäße mit feuergefährlichem Inhalt. — Wilhelm Westerheide in Düsseldorf. — 30. III. 11.

82a. S. 34117. Trockner für die Trocknung von Kunstkorkkörpern, bei deren Herstellung Kollodium als Bindemittel dient. — Suberit-Fabrik G. m. b. H. in Rheinau i. B. — 22. VI. 11.

Erteilungen.

28b. 245401. Vorrichtung zum Mustern von Leder mit einer durch Druckstück auf das Werkstück einwirkenden Preßwalze. — Julius Thomson & Co. in Offenbach. — 7. III. 11.

29a. 245574. Kunstseiden-Spinnmaschine mit ausschwingbaren Düsenträgern. — Zus. z. Pat. 245100. — La Soie de Basècles Soc. in Basècles. — 23. IV. 11. (3. V. 10.)

29b. 245575. Verfahren zur Darstellung von Zelluloselösungen. — Dr. Wilh. Traube in Berlin. — 10. I. 11.

39a. 245552. Vorrichtung zum Reinigen alter Luftschläuche oder ähnlicher Gummigegenstände. — Joh. Meffert in Framersheim. — 27. I. 11.

57d. 245468. Herstellung von Schablonenbändern für das maschinelle Kolorieren von Kinematographenfilms. — A.-G. Neue Photographische Gesellschaft in Berlin. — 26. XI. 10.

12o. 246030. Sublimieren von Kampfer. — Sté. Darasse Frères und L. Dupont in Paris. — 30. XI. 10 (21. XII. 09.)

22g. 246038. Herstellung alkalibeständiger Schutzüberzüge, Imprägnierungen, Auskleidungen, Anstrichen. — S. Diesser in Zürich. — 17. XII. 10.

22g. 246154. Schiffsanstrichmittel. — Fabr. de Vernis et Prod. chim. Ste. An. in Vernier. — 14. X. 10.

39a. 245910. Herstellung hohler Gegenstände aus Kautschuk oder anderen vulkanisierbaren Stoffen mittels eines durch Ausschmelzen zu entfernenden Formkerns, der während der Vulkanisation zum Schmelzen gebracht wird. — F. J. Gleason in Walpole, V. St. — 2. IX. 09.

39a. 245994. Herstellung von Spangen mit Befestigungszunge aus einem einzigen Stücke aus Zelluloid. — Ernst Dobler & Gebr. in Berlin. — 1. III. 11.

Oesterreich.

Aufgebote.

80b. A. 9633/10. Ingenieur Ch. L. Norton in Hudson (V. St. A.) — Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Platten aus Faserstoff und Bindematerial, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst eine Schicht aus einer trockenen Mischung aus Faser- und Bindematerial in trockenem Zustand verdichtet wird, dann eine dem Bindemittel angepaßte Flüssigkeit zugesetzt und schließlich die nasse Schicht weiter verdichtet wird. — 10. XII. 10.

29b. A. 4224/11. J. M. J. Deboury in Lyon. — Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung seidenähnlicher Fäden aus vegetabilischen Fasern aller Art, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnden Materialien zunächst durch ungefähr zwei Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 130° und einem Druck von 2 bis 3 Atmosphären in einem Bad erhitzt werden, welches aus einer Lösung von Natriumkarbonat in Wasser im ungefähren Gewichtsverhältnis von 5—6 : 1000 besteht, worauf dieses Bad durch ein zweites ersetzt wird, welches ungefähr 108‰ gelöschten Kalk, 5.25‰ Natriumbisulfit, 5,5‰ Ammoniumsalz, 0.56‰ Natriumsuperoxyd und 5,75‰ Magnesiumsalz enthält, worauf eine Abspülung in Wasser von ungefähr 30° C., eine Behandlung mit 1%iger Salzsäure, sowie eine abermalige Abspülung mit kaltem Wasser folgen, nach welcher die gewöhnliche Weiterbehandlung der Fäden durch Kratzen, Kämmen, Spinnen usw. erfolgt. 13. V. 11 (19. V. 10).

39a. A. 3402/11. Ingenieur G. L. Pauer in Wien. — Vulkanisierkessel, dadurch gekennzeichnet, daß er sowohl mit direkter Dampfzuleitung und -Ableitung als auch mit indirekter Dampfheizung ausgestattet ist. — 15. IV. 11.

8f. A. 1755/11. Ingenieur Hans Wertheim in Wien. — Verfahren zum Fällen von Nitrozellulose und Zelluloidlösungen zum Zwecke einer staubförmigen Zerkleinerung der gelösten Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällung in einer Knetmaschine während des Knetens der Lösung mit anfangs geringen, stetig steigenden Mengen von Fällungsmitteln vorgenommen wird. — 26. II. 11.

29b. A. 4369/11. Compagnie francaise des Applications de la Cellulose in Paris. — Verfahren zum Koagulieren von Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Lösungen in ein Bad von löslichen arsenigsauren Salzen oder arseniger Säure oder in ein mit diesen Verbindungen versetztes Kalilaugenbad einbringt, um den ganzen Kupfergehalt der Zelluloselösung in den koagulierten Produkten aufnehmen zu lassen und ein stets klarbleibendes Koagulationsbad zu erhalten bezw. um auf diese Weise stark kupferhaltige Produkte zu erhalten, welche nach Befreiung von ihrem Kupfergehalte ein glänzendes, weiches und besonders elastisches Fasermaterial ergeben. — 17. V. 11.

29b. A. 4926/11. Kosmos, G. m. b. H., Rudolf Pawlikowski in Görlitz. — Verfahren zum Fällen von Kunstgebilden aus Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß als Fällmittel eine wässrige Alkali-Aluminatlösung mit oder ohne Zusatz von freiem Alkalihydroxyd verwendet wird. — 7. VI. 11.

29b. A. 5915/09. Rheinische Kunstseidefabrik, A.-G. in Aachen. — Verfahren zur Herstellung von verspinnbaren Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen, dadurch gekennzeichnet, daß der Lösung vor oder nach dem Eintragen der Zellulose oder zellulosehaltigen Materialien organische Säuren zugesetzt werden. 30. VII. 09. (31. VII. 08.)

29b. A 9791/11. Rheinische Kunstseidefabrik, A.-G. in Aachen. — Verfahren zur Herstellung viskoser Lösungen aus Zellulose und deren Ersatzmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Kupfersalz, Aetzalkali und Ammoniak hergestellte Lösungsmittel vor dem Zusammenbringen mit der Zellulose oder deren Ersatzmitteln zunächst abgekühlt wird und die sich hierbei ausscheidenden Kristalle entfernt werden, worauf dann die Auflösung der Zellulose oder deren Ersatzmittel in dem Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen kann. 30. VII. 09.

39b. A. 7740/07. Bakelite-Ges. m. b. H. in Berlin. — Verfahren zur Darstellung von unlöslichen, unschmelzbaren und als plastische Massen verwendbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. cf. D. R. P. 228639.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. April 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 8

Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschuk.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau.

Der Rohkautschuk besitzt zwar eine recht erhebliche Elastizität, besonders ist dies bei den besseren Qualitäten der Fall, trotzdem kann er in der Regel unmittelbar zur Herstellung von brauchbaren Gegenständen nicht verwendet werden, da seine Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen sich ändern, indem er bei Abkühlung spröde und hart, bei Erwärmung dagegen weich wird. Kommen derartige Temperaturänderungen nicht in Betracht, dann steht der Benutzung von Rohkautschuk nichts im Wege, wenn der betreffende Gegenstand überhaupt aus Rohkautschukstücken herstellbar ist. Immerhin handelt es sich hier um Ausnahmen.

Die Mängel, welche sich aus den erwähnten Eigenschaften des Rohkautschuks ergeben, beseitigt zu haben, ist das Verdienst von Charles Goodyear, der im Jahre 1839 die sogenannte Vulkanisation fand. Sie besteht darin, daß der Kautschukmasse während des Mischens etwa 3—15% Schwefel beigemengt wird und die geformten Gegenstände auf 125—150° C. erhitzt werden, während einer Zeit, die von der Menge des Schwefelzusatzes, der Rohkautschuksorte, den sonstigen Beimengungen und dem Volumen der Gegenstände abhängt. Die so hergestellten Waren sind unveränderlich auch bei verschiedenen Temperaturen und weisen die bekannten günstigen Eigenschaften des Kautschuks auf. Es liegt in der Natur der Sache, daß ein gegen verschiedene Einflüsse widerstandsfähiger Körper auch nicht ohne weiteres in seine Bestandteile wieder zerlegt werden kann. In der Tat ist es bisher auch noch nicht gelungen, aus dem vulkanisierten Kautschuk den Rohkautschuk im ursprünglichen Zustande wiederzugewinnen; man muß sich daher vorläufig damit begnügen, einzelne Bestandteile zu entfernen und im übrigen eine plastische Masse zu regenerieren, die neuer Kautschukmasse beigemengt werden kann. Da somit durch die Vulkanisation ein an sich hochwertiges Material derart verändert wird, daß es nur schwer wieder verwendet werden kann, auf alle Fälle aber als Material eine Wertverminderung erleidet, muß die Vulkanisation sehr sorgfältig ausgeführt werden, denn dabei vorgekommene Fehler sind im allgemeinen nicht reparierbar. Dementsprechend sind mannigfaltige Vorrichtungen zum Vulkanisieren bekannt geworden, um so mehr, als die Art der Erhitzung von großer Bedeutung ist, denn man kann aus der gleichen Masse durch verschiedenartige Vulkanisation Gegenstände herstellen, deren Eigenschaften recht erheblich voneinander abweichen.

Außer der erwähnten Methode von Goodyear sind noch mehrere Verfahren zur Vulkanisation bekannt und in Anwendung. Es sei hier nur auf das Verfahren von Alexander Parkes hingewiesen, der im Jahre 1846 Kautschuk durch Eintauchen in eine $1^1/_2 - 2^1/_2$% Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff vulkanisierte; hierbei nimmt der Kautschuk den erforderlichen Schwefel aus der Vulkanisierlösung auf, ohne daß eine Erhitzung nötig ist. Demgemäß bezeichnet man diese Methode als Kaltvulkanisation im Gegensatz zur Heißvulkanisation von Goodyear. Da die Erläuterung der für die verschiedenen Verfahren benutzten Vorrichtungen hier zu weit führen würde, sollen nur diejenigen für die Heißvulkanisation in Betracht gezogen werden.

Die einfachste Vulkanisiervorrichtung ist ein offenes Gefäß, in dem sich eine Flüssigkeit befindet, die dauernd auf die Vulkanisiertemperatur erhitzt wird und in welche die Kautschukgegenstände eine gewisse Zeit lang eingetaucht werden. Nach einem Vorschlage von Comte und Vicomte de la Tour du Breuil (D. R.-P. 22359 Kl. 39) verwendet man eine Salzlösung, z. B. von Chlorkalzium, kohlensaurem Kali, essigsaurem Natron, salpetersaurem Kali usw. oder auch ein entsprechend hoch siedendes Oel. In erheblichem Umfange wird mit einer solchen Vorrichtung heute nicht gearbeitet, denn derartige Salzbäder sind nicht zuverlässig, da der Siedepunkt nicht konstant bleibt und deshalb häufig kontrolliert werden muß, außerdem können die Gegenstände ohne Formen nicht einer Pressung unterworfen werden, die vielfach unerläßlich ist. Wesentlich zweckmäßiger ist die Erhitzung mittels Wasserdampf, der in den Fabriken zur Heizung der verschiedenen Maschinen, z. B. Walzwerke, dient und daher ohne weiteres zur Verfügung steht. In dieser Weise wird so allgemein verfahren, daß unter Heißvulkanisation vielfach die Dampfvulkanisation verstanden wird.

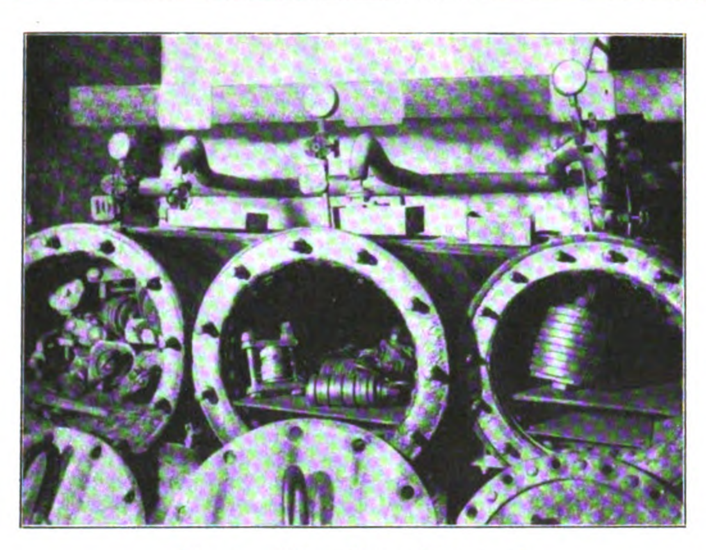


Fig. 1. Kleine Vulkanisierkessel.

Man benutzt hierbei sogen. Vulkanisierkessel, das sind Dampffässer verschiedener Größe, in welche die den Kautschuk enthaltenden Formen eingebracht werden, worauf man den Kessel schließt und mit Dampf füllt. Die Abbildung 1 zeigt drei kleine Vulkanisierkessel mit den verschiedensten Formen gefüllt; hierbei ist auch zu erkennen, daß die einzelnen Formen entweder durch eine gemeinsame Schraube zusammengepreßt werden, auf welche sie aufgereiht sind, oder, wenn die Gegenstände keine Bohrung aufweisen, in Klemmen eingespannt werden.

Anstatt die Vulkanisiertemperatur mittels eines Thermometers zu messen, begnügt man sich vielfach damit, den Dampfdruck festzustellen und vulkanisiert bei 4,5 Atmosphären gleich 147° C.; ein Thermometer sollte aber an keinem Vulkanisierkessel fehlen. Da die Anwendung von Formen nicht immer möglich oder zweckmäßig ist, der Kautschuk aber gegen die unmittelbare Berührung durch den Heizdampf geschützt werden muß, umwickelt man die Gegenstände mit Stoffstreifen, oder legt sie in einen mit Wasser oder Talkum gefüllten Kasten, der mit einem Deckel verschlossen wird und bringt diesen in den Kessel; auch die Benutzung von Sandbädern wurde vorgeschlagen (D. R.-P. 32 666 Kl. 39).

Die gewöhnlichen Vulkanisierkessel weisen den Uebelstand auf, daß sie eine verhältnismäßig große Abkühlungsfläche besitzen, so daß die Temperatur im Innern des Kessels keineswegs überall die gleiche ist. Dies führt naturgemäß dazu, daß die verschiedenen Gegenstände nicht gleichmäßig vulkanisiert werden und zum Teil mißraten. Die Umhüllung mit Wärmeschutzmitteln genügt nicht vollständig, man hat daher die Vulkanisierkessel mit Dampfmänteln umgeben. Hiermit ist man auf eine Einrichtung zurückgekommen, die in den ersten Zeiten der Kautschukindustrie allgemein verwendet wurde. Eine solche ist aus Abbildung 2 zu ersehen. Hier befindet sich der Vulkanisierkessel 1 innerhalb eines Dampfkessels 2, der zur Erzeugung des Heizdampfes dient. Vom Dom 3 führt ein Rohr 4 unten in den Kessel 1 hinein, während Kasten 5 mit den zu vulkanisierenden Gegenständen, die mit Talkum bedeckt sind, übereinander in den Kessel 1 hineingeschoben werden. Der Kasten 5 ist, um den Inhalt sichtbar zu machen, ohne Deckel eingeschoben, auch das Talkum ist teilweise entfernt worden. Wenn sich auch bei einem solchen Kessel eine Reihe von Uebelständen aus dem Dampfkesselbetrieb ergibt, so ist er vielfach recht zweckmäßig, denn es tritt keineswegs selten der Fall ein, daß nach Schluß des allgemeinen Betriebes Vulkanisationen ausgeführt werden müssen oder einzelne Gegegenstände einer besonderen mehrstündigen Vulkanisation bedürfen, beispielsweise große, mit Kautschuk überzogene Walzen.

Da das Wärmeleitungsvermögen des Wasserdampfes je nach dem Wassergehalt verschieden ist, erscheint es zur gleichmäßigen Vulkanisation erwünscht, den Dampf vom Wasser möglichst zu befreien. Hierzu wird der Dampf überhitzt. Eine solche Vorrichtung von F. W. Seabury (D. R. P. 38 054 Kl. 39) besteht aus einem einfachen Vulkanisierkessel, der über einer Feuerung angeordnet und mit einem leichten Mantel umgeben ist, so daß die Rauchgase zwischen Kessel und Mantel hindurchstreichen. Das Dampfzuführungsrohr ist unten am Boden des Kessels entlang geführt. Die heute allgemein benutzten Dampfüberhitzer dürften diesem Zweck viel besser entsprechen. Um überall im Vulkanisierkessel die gleiche Temperatur zu erhalten, hat man ferner die Träger für die Vulkanisierformen oder diese selbst um eine mit der Kesselachse zusammenfallende Achse drehbar angeordnet und während der Vulkanisation in Rotation versetzt. Diese Einrichtung ergibt jedoch keineswegs die erwünschte Wirkung, denn die verschiedenen Dampfschichten nehmen an der Drehung teil, so daß die Formen stets mit der gleichen Schicht in Berührung kommen. Diesen Mangel beseitigt die Vorrichtung von Gebauer (D. R. P. 179 767 Kl. 39); hier sind die Lager für die Drehachse des Formenträgers derart im Kessel angebracht, daß die Drehachse sich mit der Kesselachse schneidet. Demgemäß wird der im Kessel befindliche Dampf fortwährend durcheinander bewegt, was noch dadurch unterstützt wird, daß die Trägerachse abwechselnd rechts und links herumgedreht wird.

Bei der Anwendung von Dampf als Heizmittel ist die im Kessel vorhandene Pressung abhängig von der Temperatur. Da bei dieser eine bestimmte Höhe nicht überschritten werden kann, ist auch die Druckhöhe entsprechend begrenzt. Um aber hierbei unbeschränkt zu sein, wird der Kessel mit Luft oder einem anderen Gas unter dem gewünschten Druck gefüllt; die schädliche Wirkung des Sauerstoffs der Luft kann man vermeiden, indem man ein indifferentes Gas, z. B. Stickstoff oder Kohlensäure verwendet. Die hierbei benutzten Vorrichtungen stimmen im wesentlichen mit den erwähnten Vulkanisierkesseln überein, nur müssen diese dem höheren Druck widerstehen können. Entweder besitzt der Kessel einen Heizmantel und im Innern vorgesehene Heizschlangen, durch welche Dampf zirkuliert, um das mittels eines Kompressors eingepreßte Gas auf die erforderliche Temperatur zu bringen (vgl. amerik. Pat. 661 177, 876 431)

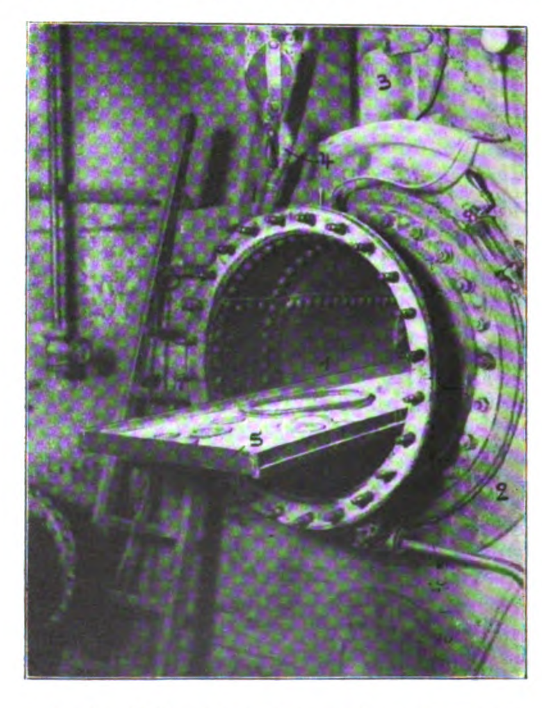


Fig. 2. Vulkanisierkessel mit Dampferzeuger.

oder das Gas wird außerhalb des Kessels durch einen Erhitzer getrieben und strömt im Kreislauf durch den Kessel, den Kompressor und den Erhitzer (amerik. Patent 735059). Da Luft ein schlechter Wärmeleiter ist, dauert die Heißluftvulkanisation, in der Regel länger als die Dampfvulkanisation wenn nicht durch bestimmte Zusätze zur Kautschukmasse, z. B. Bleiglätte, die Vulkanisation beschleunigt wird. Dementsprechend ist eine gute Zirkulation der Luft sehr vorteilhaft, wie sie bei der Vorrichtung von A. O. Bourn (amerik. P. 735059) erhalten wird. Hier sind unten und oben im Vulkanisierkessel perforierte Rohre angeordnet. Das untere ist mit dem Saugrohr eines Kompressors verbunden, das obere mit dem Druckrohr, welches in Schraubenwindungen durch einen Erhitzer geführt ist.

Da der Deckel des Vulkanisierkessels naturgemäß recht häufig entfernt und wieder angebracht werden muß, ist die Bauart des Deckelverschlusses von großer Bedeutung, man kann fast sagen, das wichtigste am Vulkanisierkessel überhaupt. Der Deckel muß schnell und leicht gelöst und befestigt werden können, andererseits aber auch sicher mit dem Kessel verbunden sein. Die aus den Abbildungen 1 und 2 ersichtlichen Schrau-

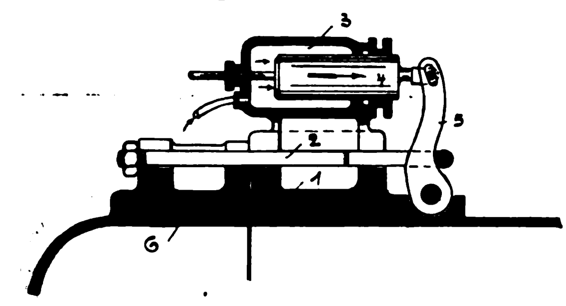


Fig. 3. Kesselverschluß von Stöffler, geschlossen.

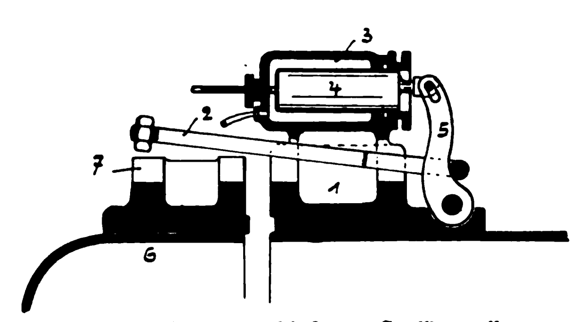


Fig. 4. Kesselverschluß von Stöffler, offen.

benverschlüsse entsprechen diesen Anforderungen keineswegs. Da die Muttern gänzlich entfernt werden müssen und der Deckel von den Stiften abgezogen werden muß, ist die Handhabung umständlich. Damit die heißen Muttern schnell gelöst werden können, müssen sie leicht auf den Stiften drehbar sein; die Abnutzung beider Teile macht in kurzer Zeit eine Erneuerung der Schrauben erforderlich. Für das Abnehmen des Deckels muß bei größeren Kesseln ein Flaschenzug oder Kran angewendet werden. Diese Uebelstände werden vermieden durch Anwendung von Klappschrauben am Kesselflansch, die in Schlitze des Deckels greifen. Dieser selbst ist drehbar am Kessel befestigt. Hier werden die Muttern nur soweit zurückgedreht, daß die Schrauben umgelegt werden können, worauf der Deckel wie eine Tür seitlich gedreht werden kann. Der Verschluß kann ebenso leicht wieder geschlossen werden. Bei einem solchen Verschluß sieht Stöffler (brit. Pat. 8473 v. J. 1907) eine Einrichtung vor zum mechanischen Anziehen der Deckelschrauben. Fig. 3 zeigt einen Teilschnitt des geschlossenen, Fig. 4 des geöffneten Kessels.

Auf dem Kesselflansch 1 ist oberhalb jeder Schraube 2 ein Druckwasserzylinder 3 befestigt, in dem sich ein Kolben 4 bewegt. Ein an jedem Kolben angelenkter

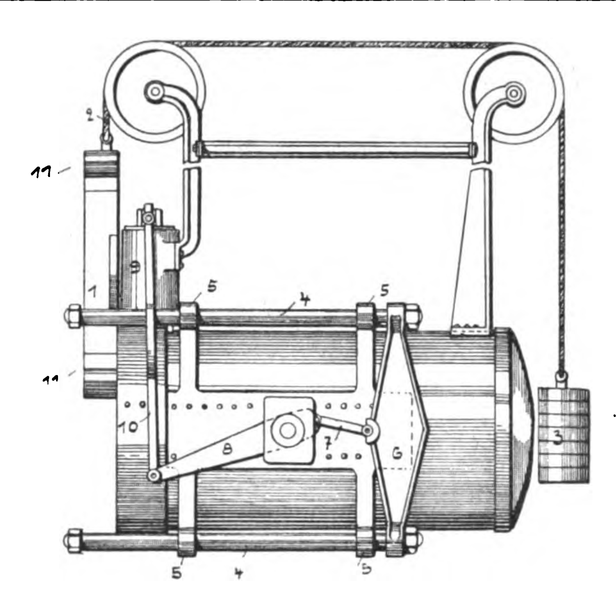


Fig. 5. Kesselverschluß von Hyde.

Hebel 5 greift in einen Bügel an der Schraube und zieht bei der Bewegung des Kolbens in Richtung des Pfeiles gemäß Fig. 3 die Schraube gegen den Deckel 6 und damit diesen gegen den Kesselflansch. Das Anziehen sämtlicher Schrauben erfolgt natürlich gleichzeitig. Bei der Stellung des Kolbens nach Fig. 4 können die Schrauben aus den Schlitzen 7 des Deckels 6 herausgehoben werden.

Anstatt den Deckel drehbar zu befestigen, ordnet ihn Hyde (amerik. P. 703345) verschiebbar an (Fig. 5). Der Deckel 1 hängt an einem Seil 2, das über Rollen geleitet ist und ein Gewicht 3 trägt entsprechend demjenigen des Deckels. Die Schrauben 4 sind in Augen 5 am Kessel geführt und an Traversen 6 befestigt, die durch Hebel 7 und 8 verschoben werden können. Dies geschieht mittels eines im Zylinder 9 beweglichen Druckwasserkolbens, der durch die Stangen 10 mit dem Hebel 8 verbunden ist. Die Ansätze 11 am Deckel 1 sind mit unten offenen Schlitzen versehen, so daß sie beim Herablassen des Deckels über die Schraubenspindeln greifen können, worauf diese beim Anheben des Druckwasserkolbens angezogen werden und der Kessel geschlossen ist. Bei dieser Vorrichtung ist ein Bewegen der Schrauben von Hand nicht mehr erforderlich.

Einen sicheren, dabei leicht zu handhabenden Verschluß ohne jede Schraube stellt die in Fig. 6 veranschaulichte Einrichtung von Möhlen & Seebeck dar (D. R.-P. 192446). Der Deckel 1 ist hier ebenfalls als Schieber ausgebildet und hängt an Ketten 2, welche ein Gewicht 3 tragen. Die Welle 4, auf der die Rollen 5 der Ketten 2 sitzen, kann mittels eines Vorgeleges durch Ziehen an der Kette 6 leicht gedreht und damit der Deckel gehoben oder gesenkt werden, Ansätze am Deckel werden dabei zwischen den Trägern 7 geführt. Die untere Hälfte 8 des Kesselflansches ist mit einer Ringnut versehen, in die ein an der unteren Hälfte des Deckelrandes befestigter Flansch 9 paßt. Der zu diesem gehörige obere Flanschteil 10 sitzt an der oberen Hälfte des Kesselrandes und paßt in einen Flansch 11 mit Ring mit an der oberen Hälfte des Deckelrandes. Demgemäß umfaßt der obere Teil 11 des Deckelflansches den Kesselrand 10 und der untere Teil des Kesselflansches 8 den Deckelrand 9, so daß eine vollständig sichere Verbindung zwischen Deckel und Kessel erhalten wird. Die Abdichtung beider Teile gegeneinander erfolgt durch einen hohlen Metallring, der in einer Ringnut des Kesselflansches liegt und durch ein Druckmittel (z. B, Gas oder Wasser) aufgeblasen werden kann, das durch die Pumpe 12 eingepreßt wird. Als Druckmittel wird zweckmäßig ein schwer siedendes Oel

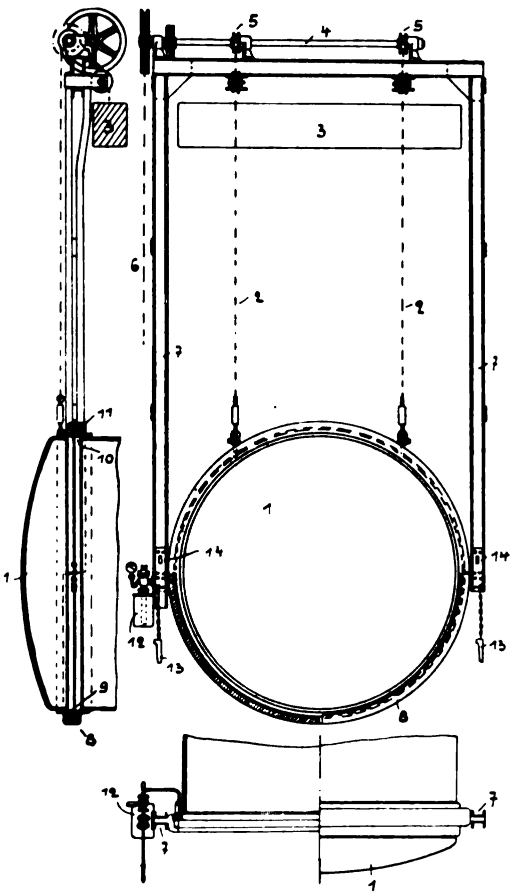


Fig. 6. Kesselverschluß von Möhlen & Seebeck.

verwendet, eine unzulässige Ueberschreitung des Druckes in der Dichtung verhindert ein in die Druckleitung der Pumpe 12 eingeschaltetes Sicherheitsventil. Zur Sicherung des Deckels in der Verschlußstellung dienen Keile 13, die in Schlitze 14 in den Trägern 7 oberhalb der Führungsansätze eingeschoben werden können. Als beste Dichtung hat sich ein Bleirohr erwiesen, besondere Dichtungsscheiben aus Kautschuk usw. sind bei Verwendung eines solchen nicht erforderlich.

Eine der beschriebenen Einrichtung ähnliche ist die von Williams (amerik. Pat. 976969).

Auch für drehbare Deckel sind Verschlüsse bekannt, bei denen keine Schrauben verwendet werden. Eine

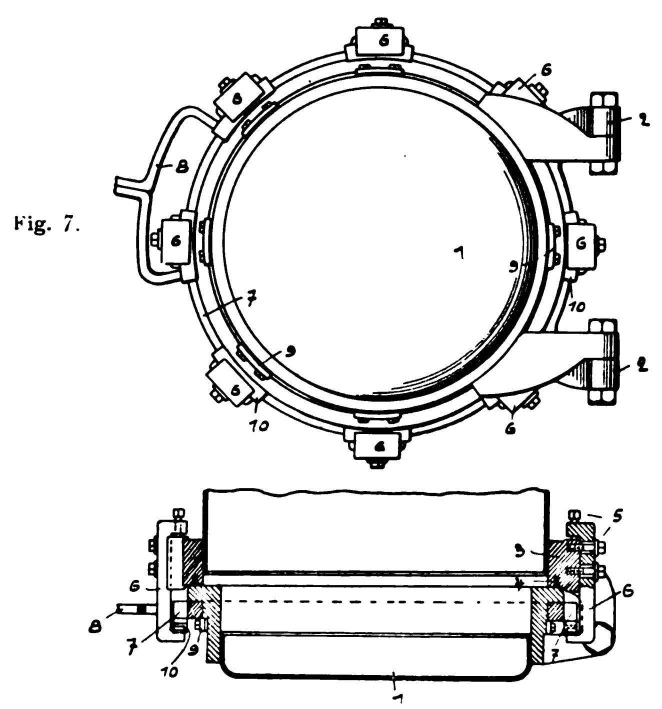


Fig. 7.

Fig. 8. Drehverschluß von Shaw.

solche Einrichtung von Shaw (amerik. Patent 758862) zeigen die Figuren 7 und 8. Der Deckel 1 ist in den Armen 2 drehbar gelagert, die am Kesselring 3 sitzen, der eine Dichtung 4 trägt. Durch Schrauben 5 am Ring 3 einstellbare Halter 6 greifen über einen Ring 7, der am Deckel drehbar befestigt ist und durch Arme 8 gedreht werden kann. Stücke 9 halten den Ring 7 am Deckel. Gegen die schrägen Innenflächen der Halter 6 können sich Stahlkeile 10 legen, welche am Ring 7 angeschraubt sind. Dreht man den Ring 7 derart, daß die Keile mehr unter die Halter 6 treten, dann wird der Deckel gegen den Kessel gepreßt, bei entgegengesetzter Drehung kommen die Keile ganz außer Eingriff mit den Haltern, so daß der Deckel um sein Scharnier gedreht werden kann. Es steht natürlich nichts im Wege, den Keilring am Kessel und die Halter am Deckel anzubringen. In jedem Fall empfiehlt es sich, zwischen dem Keilring und seine Führung Rollen vorzusehen, damit der Ring leichter gedreht werden kann. Ein weiteres Ausführungsbeispiel eines solchen Verschlusses von Pickton ist in amerikanischer Patenschrift 965221 beschrieben.

Mancherlei Kautschukgegenstände, die unter scharfer Pressung vulkanisiert werden müssen, z. B. verschiedene Platten, Matten usw. können mit Vorteil in einem Vulkanisierkessel nicht behandelt werden, es ist vielmehr

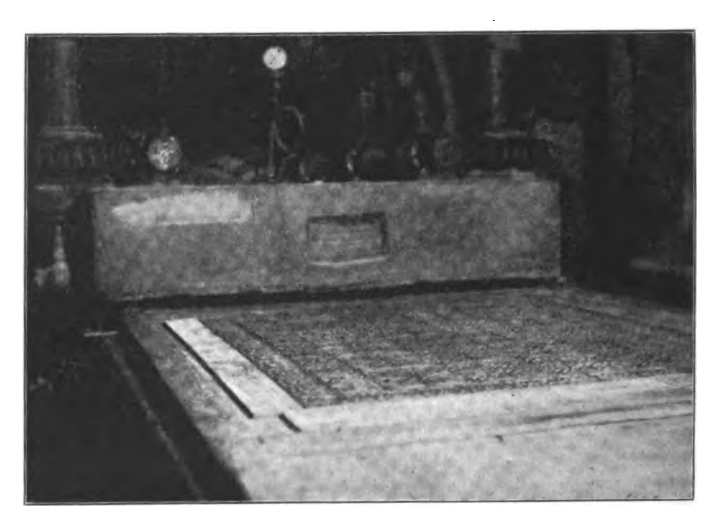


Fig. 9. Vulkanisierpresse mit Mattenform.

die Anwendung einer Preßvorrichtung, der Vulkanisierpresse erforderlich. Eine solche Presse besteht im wesentlichen aus einer festen und einer oder mehreren beweglichen Preßplatten, die gegen die feste Platte gepreßt werden und dabei das zwischen ihnen befindliche Material dem erforderlichen Druck unterwerfen. Die Platten sind sämtlich hohl und werden mit Dampf gefüllt, so daß der gepreßte Kautschuk unter Druck vulkanisiert wird. Wenn es sich um die Herstellung einfacher Kautschukplatten handelt, wird keine Form verwendet, denn die Preßplatten bilden eine solche zusammen mit einigen seitlich vom Kautschukmaterial angeordneten metallenen Leisten, durch die die Dicke der Platte bestimmt wird. Aus naheliegenden Gründen läßt man jedoch das Material nicht unmittelbar mit den Preßplatten in Berührung kommen, sondern bedeckt es oben und unten durch Bleche aus Stahl oder anderem Metall, die zur Erzielung besonders glatter Flächen emailliert sein können. Indessen auch Formsachen vulkanisiert man mit Vorteil in einer Presse, indem man die Formen zwischen die Platten bringt und sodann die Presse schließt, wodurch die Teile der Formen gegeneinander bewegt werden. Bei der Herstellung der bekannten Kautschukmatten und Teppiche ist nur eine Form erforderlich, Diese wird in einem flachen Rahmen, wie Fig. 9 zeigt, aus einzelnen Stücken zusammenge-

baut, der nach Auflegen einer Kautschukplatte und eines Deckbleches zwischen die Preßplatten geschoben wird. Es ist natürlich erforderlich, daß die Platten der Pressen völlig eben sind und genau parallel bewegt werden. Besonders erstere Bedingung ist nicht leicht zu erfüllen, da die Platten unter Dampf sich anders verhalten als im kalten Zustande. Demgemäß werden die Platten in der Regel bearbeitet, während sie mit Dampf gefüllt sind. Trotzdem ergeben sich nicht selten noch Anstände infolge Vorhandensein von Kondenswasser in verschiedenen Teilen der Heizkammern. Die Pressen sind selbstverständlich der Größe nach sehr verschieden; während man für viele Arbeiten nur Pressen mit zwei Preßplatten benutzt, finden heute Mehrfachpressen, die das gleichzeitige Vulkanisieren einer Anzahl von Gegenständen gestatten, immer mehr Anwendung. (Schluß f.)

Kritische Betrachtungen über die Verfahren zum Wasserdicht- und Flammensicher-Imprägnieren von Geweben.

Von Ingenieur Gustav Durst, Konstanz.

Die Verfahren zum Imprägnieren von Geweben bilden ein Gebiet, das bisher nur in geringem Maße von theoretisch gebildeten Chemikern bearbeitet wurde und ist daher auch nur wenig Literatur hierüber zu finden. — Einige kleinere Schriften geben teils kurze Berichte über ausgeführte Verfahren, teils die Wiedergabe einzelner Patentschriften fast durchwegs ohne Kritik; es ist aber leicht erklärlich, daß sich besonders in den Patentanmeldungen viel wertloser Ballast findet, da auch hier ein überwiegender Teil der Anmelder von chemischen Fachkenntnissen nicht beschwert ist und zur Erzielung des Effektes Kraut und Rüben durcheinandermischt. In dankenswerter Weise hat nun Herr Regierungsrat Dr. Oskar Kausch eine umfassende Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur gebracht (siehe Kunststoffe 1912 Nr. 2, 3, 5) und dieselbe gleichzeitig höchst übersichtlich gruppiert; es soll nun im folgenden versucht werden, eine Kritik der patentierten Verfahren zu geben. Hiebei ist es am zweckmäßigsten, jede Gruppe, die durch ein zur Verwendung gelangendes Hauptmaterial charakterisiert ist, separat zu besprechen.

Gruppe 1 (Kunststoffe 29, 30)[1]) behandelt das Wasserdichtmachen unter Verwendung von Oelen, Fetten und Harzen etc. — Es sind hier zwei wesentliche Gruppen zu unterscheiden, nämlich Verfahren, die hauptsächlich mit trocknenden Oelen mit den verschiedensten Zusätzen arbeiten, weiters Verfahren, die nicht trocknende Fette als Hauptmaterial verwenden. Gewebe, die unter Verwendung trocknender Oele imprägniert sind, erhalten meist eine vollständig deckende Schichte ein- oder beidseitig aufgetragen, sind also nicht porös; auch ist nicht die Faser imprägniert, sondern eine Deckschichte mit dem Gewebe verbunden analog wie bei der Fabrikation von Kunstleder etc. Für viele Zwecke besonders minderer Art sind solche Waren brauchbar; störend ist die mangelnde Porösität, sowie die Härte der Produkte, die oft auch eine Verminderung der Festigkeit mit sich bringt. Die große Zahl der auf derartige Verfahren erteilten Patente ist ganz sinnlos, die meisten Anmeldungen bringen nichts wesentlich Neues, meist nur Materialien, die zur Verbilligung oder Anfärbung dienen und gemäß der Art der Anmelder manchmal auch gar nicht mit trocknenden Oelen mischbar sind. Als derartige Füllmittel werden verwendet: Mineralische Stoffe, Erden, Erdfarben, Leim, Irisches Moos, Tragasolgummi, Harze, Rübölraffinerieabfälle etc. etc., daß die Qualität der Schutzschichte durch diese Zusätze nicht verbessert wird, liegt auf der Hand. Eine Reihe anderer Patentanmeldungen verwendet Zusätze von nicht trocknenden Oelen, die selbstverständlich die Trockenfähigkeit wesentlich herunterdrücken.

Im speziellen sei erwähnt das amerik. Pat. 574793, das die Linoleumfabrikation imitiert und linoleumähnliche Produkte erzeugt, weiters das amerik. Patent Nr. 625030, das den Auftrag in mehreren Manipulationen vorsieht, wie dies wohl oft in der Praxis vorgenommen wird. (Ich gehe absichtlich auf Sinnlosigkeiten, wie Mischen von Alkohol und Leinöl in dieser Anmeldung, oder von Zinksulfat und Seife, die wasserunlösliche Zinkseife fällen, in der französ. Patentanmeldung Nr. 374944 nicht ein). Das amerik. Patent 680733 sieht unterhalb der deckenden Schichte ein Appretieren mit irischem Moos vor, was gleichfalls nur bezweckt, an dem teuren Oel zu sparen, und wirksamer ist als ein Zumischen eines Füllmittels. Eine interessante Anwendung der Koagulierbarkeit des Holzöls wird im österr. Patent 12291 gebracht, leider ist dieselbe gleichfalls praktisch nicht verwertbar, da die Temperaturen, bei denen Holzöl koaguliert, so hoch liegen, daß die Gewebe zerstört werden, auch sind die erstarrten Massen nicht genügend elastisch.

Im ganzen resumierend liegt also der Zahl dieser Patentanmeldungen eine gesunde Idee zugrunde, doch wird dieser bekannten Idee durch die Anmeldungen nichts wesentlich Neues hinzugefügt.

Die Patentanmeldungen, die nicht trocknende Oele und Fette verwenden, sollen im Anschluß an die Verfahren, die Paraffin, Stearin etc. verwenden, behandelt werden, da sie sich an diese Gruppe eng anschließen.

Die nächste Gruppe 2, Kunsstoffe 30, 31, bringt die Verfahren, die Kautschuk, Guttapercha, Balata etc. enthalten.

Bei dem überwiegenden Teil der praktisch ausgeführten Verfahren wird auch hier aus diesen Materialien eine Schutzschichte gebildet, die das Gewebe ein- oder beidseitig einhüllt, hierauf wird vulkanisiert, um die Widerstandsfähigkeit des Kautschuk gegen Luft, Licht etc. zu erhöhen. Die ganze Fabrikation bildet eine eigene Industrie, die sich eng an die Gummiindustrie anschließt. Von den zahlreichen Patentanmeldungen bringen die meisten auch hier nur Füllmittel für den Kautschuk, teils wertlose, teils brauchbare, die hierauf meist bekannt sind und allgemein verwendet werden, jedenfalls keinen Patentschutz verdienen. Das Rohmaterial ist im Verhältnis zu den sonst bei der Imprägnierung verwendeten Materialien außerordentlich teuer, daher sich die ganzen Artikel nur für Spezialzwecke einführen, es sind dies z. B. die viel verwendeten Gummikleidungsstoffe, Ballonstoffe etc. — Verfahren, die das hochwertige Material mit ganz minderwertigen derart mischen, daß die Qualitäten des ersteren ganz verloren gehen, sind unökonomisch und hierdurch wertlos (Beispiele hiefür sind D. R.-P. 67393, Brit. Pat. 18130 etc. etc.). Ebenso sind Verfahren, die mit Lösungen arbeiten und nicht vulkanisieren, wertlos, da die erzielte Wasserdichtigkeit wohl eine gute ist, die Produkte jedoch entsprechend dem Werte des Materials nicht genügend beständig sind. Eine eingehende Kritik einzelner Patentanmeldungen erübrigt sich demnach, da die meisten mit wirklicher Fabrikation nichts zu tun haben.

[1]) Sämtliche Ziffern geben immer die Seitenzahl an; gemeint ist immer Jahrgang 1912, in welchem der Aufsatz von Reg.-Rat Dr. O. Kausch erschienen ist.



Gruppe 3: Imprägnierung der Gewebe mit Paraffin, Wachs, Stearin und dgl., Kunststoffe 31, 52 resp. 29, 30, wozu ich die Imprägnierung mit nicht trocknenden Oelen und Fetten einbeziehe. Es ist dies die erste Gruppe von Imprägnierungsverfahren, die ein eigentliches Imprägnieren in dem Sinne gestatten, daß das Aeußere des Gewebes wenig oder gar nicht geändert wird und trotzdem Wasserdichtigkeit erzielt wird. Es bleibt also Gewebestruktur, Farbe, Porosität im wesentlichen erhalten. (Je nach Intensität der Imprägnierung ist dieselbe manchmal bereits äußerlich merkbar, manchmal aber auch für den Fachmann schwer nachzuweisen.) Betreffs der Bewertung verschiedener Verfahren resp. Patente ist zu bemerken, daß sich dieselben praktisch nur dann durchsetzen können, wenn sie bessere dauerhaftere Imprägnierung oder bei gleich gutem Effekt wesentliche ökonomische Vorteile bieten, auf beide Punkte wird von den Anmeldern oft keine Rücksicht genommen. Im einzelnen will ich die Patente dieser Art in drei Gruppen bringen, nämlich a) solche, die die verwendeten Stoffe direkt (Paraffin etc. geschmolzen) auf die Gewebe aufbringen, b) Verfahren, die Lösungen der Fette, Wachse etc. verarbeiten, und c) Verfahren, die mit Emulsionen arbeiten.

Zur Gruppe a gehört das Brit. Pat. 17977, 19766, 20531, 30916, 2482; das Verfahren ist zweifellos ökonomisch, doch ist nicht bekannt, wie sich der Imprägnierungseffekt stellt.

Der überwiegende Teil der Anmeldungen betrifft die Gruppe b. Als Lösungsmittel werden Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Naphtha, ätherische Oele etc. angegeben. Da bei der Fabrikation die Lösungsmittel wieder verdampft werden müssen, sind natürlich nur die Verfahren mit den billigsten Lösungsmitteln konkurrenzfähig, alle andern scheiden aus, da sie bei beträchtlichen Mehrkosten keinerlei technische Vorteile bieten. Weiters ist merkwürdig, daß eine ganze Reihe Patentanmeldungen teuren Alkohol als Lösungsmittel heranzieht, in dem die meisten Fette und Oele (mit Ausnahme von Ricinusöl) gar nicht oder schwer löslich sind, es ist dies direkter Unsinn, wie er leider in diesem ganzen Gebiete sehr häufig gedruckt wird. Die ätherischen Oele dienen praktisch nur zur Parfümierung. Zur Präparation in dieser Art wurden folgende Substanzen empfohlen: Lanolin (Brit. Pat. 10800, 8433), Paraffin, Vaselin, Stearin, Wachs, Ozokerit, Kolophonium, Kopale, Wallrath, Petroleum, Ricinusöl, Palmitin, Hammeltalg, Harzöl, Carnaubawachs etc. etc., ohne daß Vorteile bestimmter Substanzen angegeben werden. Auf Unsinn, wie die Verwendung von in solchen Mischungen unlöslichen Metallsalzen (z. B. Bleizucker, Amerik. Pat. 846369) sei nicht weiter eingegangen.

Gruppe c betrifft die Verwendung obengenannter Fettstoffe in Emulsion und hat vor der Gruppe b den wesentlichen ökonomischen Vorteil, daß das teure Lösungsmittel erspart wird. Von den Emulsionen wird ein großer Teil unter Verwendung der in Gruppe 5 behandelten Leim- und Kasein-Substanzen erzeugt und soll bei dieser Gruppe behandelt werden. Weiters werden Seifenlösungen zur Emulsionierung verwendet (Brit. Pat. 17057). Als interessantestes Verfahren dieser Gruppe sei das D. R.-P. 166350 (Kunststoffe 30) erwähnt, das Emulsionen von Fetten, Wachsen etc. in den wässrigen Lösungen von Ammonsalzen der Fett- und Harzsäuren verwendet. In der Wärme ist das Ammoniak leicht zu verflüchtigen, worauf die verwendeten Imprägnierungssubstanzen in unlöslicher Form zurückbleiben.

Anschließend an die Gruppe 3 möchte ich noch die Verfahren behandeln, die Metallseifen (Kunststoffe 89, 90) im fertig vorgebildeten Zustand verwenden. Diese Verfahren ähneln vielmehr der Geuppe 3 als der Gruppe 8 (Imprägnierung mit Metallsalzen), trotzdem in beiden Fällen als Endergebnis Metallseife auf der Faser niedergeschlagen wird. Gleichzeitig arbeiten die einschlägigen Patente oft auch mit den übrigen in Gruppe 3 verwendeten Materialien, wodurch die Aehnlichkeit eine noch größere wird. Hierher gehört das D. R.-P. 88012 (resp. Brit. Pat 15893), Kunststoffe 88, das Ton, Erde, Seifen in Benzol gelöst unter Zusatz von Fetten, Oelen, Harz etc. verwendet — ähnlich verwendet das D. R.-P. 124973 Zinkseifen in Benzol gelöst — D. R.-P. 22 verwendet Kalk-Harzseifen in Terpentinöl gelöst unter Harz und Leinölzusatz. Man sieht, die Verfahren entsprechen den unter 3 b beschriebenen (Wachse etc. in Benzol etc. gelöst) und ist auch der Effekt ein ähnlicher.

Abweichend ist das Oesterr. Pat. 1952, nach welchem Kupfer oder Aluminiumseifen mit Ammoniak emulgiert werden. Doch ist wohl anzunehmen, daß Emulsionen minder tief in die Faser eindringen, als die liquideren Benzollösungen.

Gruppe 4, Kunststoffe 52, 53, verwendet Zelluloid, Nitrozellulose oder Pyroxilin, auch diese Materialien dienen, wie die der Gruppen 1 und 2, hauptsächlich dazu, auf dem Gewebe einen vollständig dichten, wasserabstoßenden Ueberzug zu bilden, und kann so der gewünschte Effekt, gute Wasserdichtigkeit, vollständig erzielt werden. Der Hauptnachteil in den ganzen Verfahren dieser Gruppe liegt in den hohen Gestehungskosten des Rohmaterials, wozu noch die beträchtlichen Kosten für das angewendete Lösungsmittel kommen. Für eigentlich wasserdichte Gewebe haben sich die Verfahren daher praktisch auch weniger eingeführt, meist wird die Schönheit der Ueberzugsschichte mit als Haupteffekt der Erzeugung angesehen (siehe Durst, Kunstlederfabrikation, Kunststoffe 1912 Nr. 6, 7). Einzelne Patente sehen auch ein Verfahren analog dem dort beschriebenen vor (z. B. D. R.-P. Nr. 112097, Kunststoffe 53). Von den übrigen Patenten sei erwähnt das D. R.-P. 93106, bei dem eine dünne plattenförmige Schichte aufgebracht wird, die jedoch viel schlechter haftet als eine Schichte, die aus einer dünnen Lösung entsteht und sich viel besser ins Gewebe einsaugen kann. Bei diesen Verfahren wurde Ricinusöl der Masse direkt zugesetzt, das brit. Patent Nr. 12683 behandelt zuerst mit Oel, dann mit Nitrozellulose, woraus nur Nachteile resultieren, da auch hier schlechtes Haften die Folge ist.

D. R.-P. 180489 verwendet isländisches Moos als Füllstoff und bildet dieses Verfahren einen Uebergang zu den Patenten der folgenden Gruppe. Die übrigen „Verbesserungen" seien nicht erwähnt, ein Teil ist auch hier absolut sinnlos (Verwendung Zinkchlorat oder Kaliumchlorat mit Pyroxilin, Amerik. Pat. 612066, dürfte vielleicht als Sprengstoff brauchbar sein).

Gruppe 5, Kunststoffe 53, 54, verwendet Leim, Eiweiß oder Kasein meist in unlöslich gemachter Form. Durch ein derartiges Fixieren bleibt ein beträchtlicher Teil des Quellungsvermögens erhalten (s. Steinitzer, Plast. Massen, Kunststoffe 1912, Heft 1). Gleichzeitig würden die Massen zu hart und werden zum Weichmachen daher Glyzerin, Melasse, Fette, Oele etc. zugemischt. Ein Teil dieser Substanzen ist nun wasserlöslich, so daß ein Wasserdichtmachen erst durch ein darauffolgendes Imprägnieren, z. B. nach einem Verfahren der Gruppe 1, erzielt werden muß (D. R.-P. 78918 und und Schweizer Patent 8529). Andere Verfahren verwenden größere Quantitäten der unter Gruppe 3 verwendeten Hauptmaterialien Paraffin, Stearin, Wachs, Fette, Oele etc. und kann so ein gewisser Grad von Wasserdichtigkeit erzielt werden (franz. Pat. 356947). Alle Patente, die unlöslich gemachte Gelatinen unter Zusatz von Glyzerin etc. verwenden, sind zum Wasserdichtmachen wertlos.

Gruppe 6, Kunststoffe 88, verwendet zur Imprägnierung Asphalt, Bitumen und ähnliche Rückstände.



Die Rohmaterialien sind außerordentlich billig, die Auftragung ist höchst einfach. Der Hauptnachteil der verwendeten Rohmaterialien ist, daß sie bereits im gewöhnlichen Zustand alles beschmutzen und daher für bessere Artikel unbrauchbar sind, weiters ist der Schmelzpunkt teils ein sehr niedriger und tritt bereits bei noch niedrigerer Temperatur starkes Kleben auf, so daß Waren, die so imprägniert sind, nach dem Zusammenlegen nicht mehr auseinanderzubringen sind, wenn nicht eine Zwischenschichte verwendet wird. (Ein Analogon ist die Dachpappenfabrikation, bei der Kies als Schutzschichte dient.) Meist wird auch hier aus den Imprägnierungsmassen eine Schutzschichte gebildet, die das Gewebe auf einer oder beiden Seiten umhüllt, die hierauf vor dem Zusammenkleben geschützt werden muß. Unter den brauchbaren Patentanmeldungen verwenden viele Kombinationen mit den Verfahren anderer bereits charakterisierter Gruppen und verschiebt sich dementsprechend der Effekt. So z. B. D. R.-P. 100700, das Materialien der Gruppe 3 verwendet (Paraffin, Stearin), das Britische Patent 20564, das sich Gruppe 5 anschließt (Chromleim in wässriger Lösung).

Von den Patenten bringen weiters eine Reihe spezielle Füllmittel, so D. R.-P. 127582 verwendet Zellulose. Endlich bringt eine Reihe von Anmeldungen bestimmte Ueberzugstoffe, um das Zusammenkleben zu verhindern, so D. R.-P. 78079 eine Schutzschichte aus Papier, das fanzös. Patent 358619 pulverisierten Steatit. Eine Reihe von Patenten macht endlich auf gewisse Rückstände der Petroleumdestillation aufmerksam, die gleichfalls für diese Imprägnierungszwecke geeignet sind (das Amerik. Patent 348993, 909168 und das D. R.-P. 78079).

Gruppe 7, Kunststoffe 88, verwendet diverse viskose Substanzen, das französ. Pat. 320478 Viskose selbst, die wohl, da dieselbe Zellulose (respektive eine Hydratzellulose) regeneriert nur als Füllmittel dient. Das britische Patent 22371 verwendet Viskose unter Zusatz von Petroleumrückständen.

Ueber den Effekt der mit Verdickungsmassen aus Amorphophallusarten arbeitenden D. R.-P. 147029 und österr. Pat. 42102 ist nichts Näheres bekannt.

Gruppe 8, Kunststoffe 88, 89, 90, behandelt Verfahren, die als Imprägnierungsverfahren im eigentlichen Sinne des Wortes anzusehen sind, da der Effekt nicht durch Auftragung von wasserunlöslichen Massen, Verstopfung der Poren des Gewebes etc. erzielt wird, sondern durch eine Präparation der Faser selbst. In den meisten Fällen wird auch das Aeußere des Gewebes durch diese Präparation, deren Hauptmaterial verschiedene Metallsalze sind, nicht beeinflußt; eine Ausnahme tritt nur dann ein, wenn die niedergeschlagenen Metallverbindungen gefärbt sind, oder bei Verfahren, die die Gewebsfaser lösen und selbstverständlich die Gewebestruktur verändern. Oft tritt auch hier wieder eine Kombination mit Verfahren anderer Gruppen ein, vor allem mit dem Zwecke, unlösliche kolloide Metallverbindungen auf der Faser niederzuschlagen, weiters jedoch auch zu dem Zwecke, gleichzeitig Poren zu verstopfen und den Imprägnierungseffekt durch Imprägnation mit mehreren verschiedenen Agentien zu verstärken.

Unter den verwendeten Metallsalzen stehen in allererster Reihe die Aluminiumsalze und besonders die Azetate, was durch die saure Reaktion der meisten anderen Aluminiumsalze bedingt ist, da Säuren bekanntermaßen vegetabilische Fasern (Zellulose) leicht schädigen. Patente, die die Tonerde als unlösliche Massen niederschlagen, sind z. B. D. R.-P. 37065, laut welchem Kasein und Seife verwendet wird, weiters eine ganze Reihe Patente, die Tannin verwenden (um gleichzeitig fäulniswidrig zu imprägnieren), so die britischen Patente 21020, und 14106, das französ. Patent 366951 etc. etc. Nach Möglichkeit sucht man hiebei nicht getrennte Lösungen, sondern ein Bad zu verwenden, doch dürfen sich die Imprägnierungsmittel hierauf nicht bereits in der Lösung gegenseitig ausfällen, wie z. B. das britische Patent 103,7 das Alaun und Alkalisilikat verwendet; es ist dies natürlich ein Unsinn. Außer Aluminium werden besonders Zinksalze, französ. Patent 391932, Erdalkalien, amerik. Patent 742212, angegeben, doch wird der Effekt hierdurch wohl nicht verbessert.

Die Patentanmeldungen, die Wolframate, Molybelate etc. verwenden, sind bereits durch den Preis der Rohmaterialien ziemlich außer Konkurrenz.

Das französ. Pat. 317679 verwendet Eisen, Kupfer, Chromsalze abwechselnd mit Soda, Seife etc., gibt also das Prinzip der Khakifärbung.

Das D. R.-P. 165201 bringt eine besondere Art der Nachbehandlung mit schwachen kochenden Harzseifenlösungen, die wohl geeignet ist, den Zustand, in dem die Imprägnierungsmittel auf der Faser ausgeschieden sind, zu verändern.

Eine besondere Gruppe bilden die Verfahren, die mit Kupferoxydammoniak arbeiten, die im Verfahren und Effekt viel Aehnlichkeit mit der Glanzstofffabrikation besitzen. Die Patentanmeldungen betreffen teils Verwendung bestimmter Lösungen, teils beabsichtigen sie nur, die Farbe des fertigen Produktes beliebig zu ändern. Einfache Färbemethoden bringen zur Anwendung D. R.-P. 87998 und 90156, sowie 82623.

Aenderungen der Farbe mit wesentlicher chemischer Veränderung der Farbe bringt das D. R.-P. 84569, das der Kupferoxydammoniaklösung eine Chromatlösung zusetzt. — Durch eine Nachbehandlung verändert das D. R.-P. 506966 die Präparation, indem das Kupfer durch farblose basisch-schwefelsaure Tonerde ersetzt wird; weiters das D. R.-P. 83902, das das Kupfer in Sulfid etc. verwandelt.

Unter den Patenten, die bestimmte Lösungen verwenden, wäre zuerst das britische Patent 19013, das Kupferammonkarbonat verwendet, das bekanntlich auf Zellulose schwächer einwirkt, zu erwähnen. Weiters das D. R.-P. 42193, das in der Kupferoxydammoniaklösung Zellulose löst, die als Füllmittel dient. — Die D. R.-P. 50936 und das Schweizer Pat. 10797 endlich ersetzen in der Kupferoxydammoniaklösung das Kupfer teilweise durch Zink — und ist diese Lösung wohl gleichfalls weniger färbend und weniger wirksam.

Eine beidseitig verschiedene Imprägnierung sieht das D. R.-P. 83904 vor und wird derartiges auch Fallweise in der Praxis verlangt.

Von den Verfahren der Gruppe 9, Kunststoffe 90, sind die mit Elektrolyse arbeitenden für die Praxis wohl wertlos, da der Konstitution und dem Aufbau der Faser nach keinerlei Möglichkeit zu ersehen ist, zu günstigen Effekten zu kommen. — Anders steht dies mit dem österr. Pat. 13031, das unter Druck arbeitet, um ein besseres Eindringen in die Faser zu erzielen, es wird hiemit ein sehr wichtiges Problem angeschnitten (auch in der Färberei ist das gleiche Problem der Durchfärbung vorhanden), wohl aber noch nicht in praktisch entscheidender Weise gelöst.

Verfahren zum Flammensichermachen von Geweben etc.

Der angestrebte Effekt muß hier zunächst klar präzisiert werden: es ist nicht möglich, Gewebe unverbrennlich zu machen, da bei Erhitzung auf höhere Temperatur auch bei Luftabschluß immer Verkohlung (trockene Destillation) eintritt. Es ist jedoch möglich, Gewebe so zu imprägnieren, daß es keine Flamme bildet und daher selbst nicht weiter brennt (bei la gem Erhitzen und Luftzutritt können trotzdem die Produkte der trockenen

Destillation eine Flamme bilden, doch kann sich dieselbe nicht selbst weiterverbreiten). Es ist daher ausgeschlossen, daß bei sonst leicht verbrennlichen Dekorationen etc. durch eine Stichflamme ein größerer Brand entsteht. Betreffend die verwendeten Verfahren kann man der Patentliteratur nach mehrere Gruppen unterscheiden. Am einfachsten sind diejenigen, welche große Mengen unverbrennbarer Stoffe als Ueberzug auf dem Gewebe fixieren oder das Gewebe mit einer großen Menge vollständig durchsetzen, naturgemäß werden so schwere harte Gewebe erzielt, die für viele Zwecke unbrauchbar sind. Eine wesentliche Verringerung der verwendeten Materialmengen resp. ein wesentlich besserer Effekt läßt sich erzielen, wenn die unverbrennlichen Substanzen so gewählt werden, daß sie bei niedriger Temperatur schmelzen, oder gar verdampfen und so das Gewebe vor Luftzutritt schützen, wodurch eine Flamme erst bei lang andauerndem starken Erhitzen entstehen kann.

Oft werden auch hier Körper der letzten beiden Art kombiniert, so daß sowohl verdampfende als auch schmelzende Schutzmittel verwendet werden. Ein typisches Muster für das zuerst genannte Verfahren (Ueberzug mit nicht brennbaren Substanzen nicht schmelzend oder verdampfend) bietet das Amerik. Patent 496599, ähnlich ist das D. R.-P. 108723, das zunächst einen Anstrich mit Kieselguhr, Kreide und Leinöl und einen obersten Anstrich aus Wasserglas, Chlorkalzium und Kochsalz vorsieht. (Der oberste Anstrich ist bei nicht allzuhoher Temperatur schmelzbar.) Weitere hierhergehörige Patente, die naturgemäß sehr viel Material auf dem Gewebe ablagern müssen, sind die brit. Patente 25166, 25167, die Magnesiumsalze auf der Faser abscheiden, das brit. Patent 9840, das Aluminiumhydroxyd auf der Faser fällt. Weiters die ganzen Anmeldungen, die Wasserglas in Verbindung mit Erdalkalien verwenden, und die immerhin bei genügend dickem Auftrag eine vollständige Schutzschicht bilden, so das britische Patent 21848, 8380 etc.

Zu den meist verwendeten leichter schmelzbaren Salzen gehören vor allem die borsauren, phosphorsauren Salze, weiters Stannate, Wolframate, Molybdate und titansauren Salze (Beispiele geben die D. R.-P. 150465, 152471, 151641, 114024, 18916, das britisches Patent 24978 und das amerik. Pat. 802311 etc.). Bei einem Teil der Anmeldungen werden auch Ammonsalze bereits als Zusätze verwendet.

Erwähnt sei, daß einige Anmeldungen, z. B. das brit. Pat. 10771, auch Gelatine resp. Kartoffelstärke verwenden; an und für sich brennbare Substanzen, die jedoch größere Salzmengen zurückhalten können.

Als letzte Gruppe seien die Anmeldungen genannt, die flüchtige Bestandteile verwenden, die den Zutritt von Luft verhüten, es sind dies hauptsächlich die Ammonsalze, die auch in einer ganzen Reihe von Verfahren verwendet werden, z. B. brit. Pat. 16372, 9300, 27225, 6558 (das auch Salpeter verwendet, der nicht geeignet ist, flammensicher zu machen!) etc.

Ein Hauptumstand: wie viel von jedem Material annähernd auf dem Quadratmeter einer Ware von bestimmtem Gewicht zurückbleiben soll, um den gewünschten Effekt zu geben, ist durchwegs nicht angegeben, ebensowenig sind auch Vergleiche mit auf anderem Wege erzielten Effekten angegeben und fehlt dadurch jede Grundlage für eine eingehendere Kritik. Speziell bei den flammensicheren Imprägnierungen sei auch bemerkt, daß gerade ein Teil der wirksamsten Verfahren (mit Ammonsalzen, Phosphaten etc.) leicht auswaschbar ist, also absolut nicht wasserdicht und witterungsbeständig; und ist daher eine weiche, poröse, gut flammensichere und zugleich wasserdichte Imprägnierung ein heute noch ungelöstes Problem.

Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung.

Von Dr. O. Kausch und Dr. Fr. Frank.

II. Teil.

Technische Gewinnung von Kautschuk aus der Kautschukmilch.

Von Dr. Fritz Frank, Berlin.

(Fortsetzung.)

In der Einleitung zu dem vorhergehenden I. Teil dieser Zusammenstellung sagt Kausch, daß der Ausdruck Koagulation für die Ausfällung des Kautschuks aus den Milchsäften nicht recht zutreffend sei. Er schlägt in Anlehnung an die diesbezüglichen Arbeiten von Weber vor, den Ausdruck Koaleszenz zu gebrauchen. Diesem Vorschlage ist eigentlich in der näheren Technik schon Genüge getan; man braucht neben der Bezeichnung für das Sichvereinigen (Koaleszenz) auch den Ausdruck Aglutination, welcher seiner Abstammung nach das Gleiche bedeutet und welcher allgemeiner für gleichartige Vorgänge mehrfach bereits Eingang in die Technik gefunden hat. Trotz dieser Gebräuche hat die Bezeichnung Koagulation doch immer noch ihre grundlegende Berechtigung; diese Berechtigung muß darauf zurückgeführt werden, daß die Ausscheidung des Kautschuks aus den Pflanzensäften doch darauf basiert ist, daß Eiweißsubstanzen in denselben enthalten sind, welche gerinnen bei den verschiedenen Arbeitsweisen und dann den Kautschuk mechanisch mitreißen. Es hat sich auch typisch gezeigt, daß man die Abscheidungsmittel ändern muß je nach der Art der Eiweißsubstanzen, welche den Kautschuk begleiten. Hierfür ist der schlagendste Beweis, die Abscheidbarkeit des Heveakautschuks durch Säure einerseits (Proteine) und das Verhalten des Kickxiakautschuks (Funtumia), andererseits, bei welchem Säurezusatz keine Ausscheidung zu bewirken vermag. Nach Arbeiten von Fickendey (Gummi-Ztg. XXIV. Nr. 1 S. 12), die von anderen Seiten u. a. auch von uns bestätigt wurden, ist dies darauf zurückzuführen, daß hier peptonartige Substanzen die Pflanzeneiweißkörper sind. Ob gerade wirkliche Peptone oder andere noch kompliziertere, erheblich schwefelhaltige und stickstoffarme Eiweißsubstanzen vorliegen, mag dahingestellt bleiben. Nach unseren Arbeiten ist eine gewisse Wahrscheinlichkeit nach der letzteren Richtung hin gegeben. Jedenfalls eines steht fest, die in diesen Pflanzensäften vorhandenen komplizierten Eiweißsubstanzen gerinnen nicht auf Säurezusatz und andere Proteingerinnungsmittel, sondern sie reagieren mit Formaldehyd (Formalin), mit Alkaloidreagentien (Quecksilberchlorid, Tannin) etc. Setzt man solche Substanzen zur Kickxiamilch, so entsteht meist außerordentlich schnell die Kautschukabscheidung. Auf Hevea-Latex und andere dagegen wirken einige von den zuletzt genannten Zusätzen geradezu die Emulsion erhaltend ein.

Auch Ammoniak, welches für die letzgenannte und einige andere Milchsorten, auch Ficus z. B. präservierend zu wirken vermag, bewirkt bei der Kickxiamilch Abscheidungen.

Wenn in dem Vorgesagten die Abhängigkeit der Ausscheidung des Kautschuks aus der Milch von der Zusammensetzung der Eiweißsubstanz schon gezeigt ist, so sei dies noch weiter ausgebaut dadurch, daß man allgemein sagen kann:

„Alle eiweißfällenden und denaturierenden Mittel wirken auch kautschukabscheidend."

Dieser Satz gilt in der natürlichen Folgeableitung vom vorher gesagten, immer nur für die Wirkung der betreffenden Chemikalien auf die im Latex vorhandene Eiweißart. Wie Säuren wirken auf Hevea, Manihot usw. alle sauren Salze wie Alaun, Kalziumchlorid, Magnesiumchlorid etc., ferner die rein denaturierend wirkenden Kochsalz- und äquivalenten Salze. Daß Säuren, sowohl anorganische, wie organische, bei derartig zusammengesetzten Milchsäften die gleichartige Wirkung haben müssen und haben, bedarf nach dem Dargestellten keines weiteren Wortes. Man kann daher bei Verwendung von Zitronensäure z. B. oder Milchsäure für diese Zwecke von keiner neuartigen Entdeckung reden, ebenso wenig wie man bei Ersatz dieser Produkte durch Ameisensäure von einer gänzlich neuen und unerwarteten Erfindung sprechen kann. Etwas anderes ist es, wenn man bei Verwendung derartiger Substitutionsprodukte gleichzeitig andere, z. T. unerwartete Beobachtungen macht. So war es z. B. eine typisch technisch neuartige Beobachtung für unser Gebiet, als Sandmann die Wirkung der Flußsäure als Koagulationsmittel einführte. Hier ist es zunächst die Wirkung der außerordentlich kleinen Säuremenge, welche zu beobachten war und daneben dann die durchgreifende präservierende Wirkung derselben. Auf die Einzelwirkung dieser Substanz wird weiter unten noch eingegangen werden, ebenso darauf, warum Kohlensäure in Gasform angewandt, in einzelnen Fällen zu besonders guten Produkten führt. Jedenfalls sind hier wie dort Differenz bezw. Indifferenz den begleitenden Eiweißsubstanzen gegenüber von ausschlaggebender Bedeutung. Haben wir nunmehr die Abhängigkeit der Kautschukabscheidung von der begleitenden Ausscheidung der Eiweißsubstanz kennengelernt, so müssen wir für die Abhängigkeit der beiden Substanzen voneinander für die Technik des Gerinnungsverfahrens noch weitere Aufklärung geben. Es sei dies mit dem Leitsatz getan:

„Abscheidungsmittel, welche auf die begleitende Eiweißsubstanz zersetzend oder die Zersetzung einleitend wirken können, bedürfen neben dem Gerinnungsmittel noch der gleichzeitigen Anwesenheit von Konservierungsmitteln. Substanzen, welche solche zersetzende Wirkung nicht haben, können für sich allein Anwendung finden!"

Der ideale Beweis für diesen zweiten Leitsatz ist in der Gewinnung des Parakautschuks im Amazonasgebiet gegeben. Dort wird der Kautschuk in dünnster Schicht durch Räucherung aus der Milch gewonnen. Alle in der Milch vorhandenen Substanzen bleiben beim abgeschiedenen Kautschuk; nichts wie mechanische Verunreinigungen kommen in Wegfall. Recht reichlich ist daher auch der Eiweißrückhalt im Prima Parakautschuk. Es ist nach der vielseitig geteilten Anschauung der diesseitigen Theorie für die eigenartig gute Qualität des Wild-Parakautschuks der Eiweißrückhalt von Bedeutung. Bei der Räucherung wirken nun sowohl die Säure, wie die brenzlichen Produkte des schwelenden Rauches, wie die trocknende Wärme und die präservierenden Begleiter (Kreosote etc.). Wir haben also Gerinnung unter gleichzeitiger Wirkung von Gerinnungsmitteln (Säuredampf und Kreosote), Präservierungsmitteln (Kreosote und Brandharze) und endlich die trocknende, gleichfalls präservierende Wirkung von Rauch und Wärme. Wenn noch gleich hinzugefügt wird, daß auch eine Kontraktion und dadurch die erwünschte Spannung im Ball stattfindet, so ist damit der gesamte technische Vorgang gekennzeichnet. Der wissenschaftliche Beleg für die gute Qualität ist dadurch gegeben, daß neben dem Gerinnungsmittel gleichzeitig das Präservierungsmittel mitwirkt und so die eingeleitete Eiweißspaltung am Weiterzerfall durch Fäulnis bei Gegenwart von Wasser etc. hindert. In einem solchen Falle schadet also ein Rückhalt von Feuchtigkeit, der ja im Prima Parakautschuk nicht gering ist, den Eiweißsubstanzen nichts, vielmehr wirkt er dann erfahrungsgemäß schützend auf die Kautschuksubstanz ein. (Vergl. diesbezügl. auch: Frank, Tropenpflanzer 1909, S. 453.)

Der vorhergegebene Teil ist über eine allgemeine Einleitung hinausgewachsen und hat nun schon mitten in das Arbeitsgebiet der technischen Kautschukgewinnung hineingeführt. Die wichtigsten Probleme der Technik sind, soweit sich Unterlagen ergeben, allgemein darzustellen versucht. Es soll daher, bevor auf die einzelnen Darstellungsarten eingegangen wird, auch noch einiges Theoretische weitergegeben werden.

Daß Säuren und Salze gewisse abscheidende Wirkungen haben und warum sie sie haben, ist gesagt; daß solche Produkte und warum nicht ohne weiteres untereinander sich ersetzen können, darüber muß noch einiges mitgeteilt werden. Aus dem Räucherverfahren ist die allgemeine Anwendung der Essigsäure hergeleitet worden. Vorher wurde gezeigt, daß aber bei dem Räucherverfahren Essigsäure allein nicht wirken konnte; vielmehr wirken zugleich die Phenolkörper, Brandharze etc. und Wärme. Essigsäure wirkt außerdem tatsächlich beim Räucherprozeß auch als Säure nur nebensächlich, denn es entstehen bei der unvollständigen Verbrennung der fetthaltigen Urukurinüsse etc. auch noch andere Säuren. Daß tatsächlich Essigsäure abscheidend auf den Kautschuk wirkte, kann daher, weil sie eben eine Säure ist, nach dem vorher Dargestellten nicht wundernehmen.[1]) Ihre Wirkung allein vermag deswegen den Bedingungen des Leitsatzes nicht zu entsprechen, weil sie eben gerinnend unter gleichzeitiger Einleitung von Eiweißzersetzung wirkt. War daher die allgemeine Grundlage des Essigsäure-Verfahrens verfehlt, so kommt noch hinzu, daß sich in der Milch auch Salze befinden, welche mit der Essigsäure Verbindungen eingehen, die, wenn auch nur zum kleinen Teil, mechanisch mit in die Kautschuksubstanz gehen können und in derselben festgehalten werden. Auch die intensivste mechanische Wäsche vermag diese letzten Azetatteilchen nicht aus dem Kautschuk heraus zu bringen. Nun scheinen sich aber solche Azetate schon beim Vulkanisationsvorgang in der Kautschukmischung zu zersetzen und so sekundär nachteilig auf die fertigen Kautschukwaren einzuwirken. Beobachten wir nun Kautschukwaren aus Prima Wild-Para und aus Prima Plantagenhevea, welche letzteren mit reiner Essigsäure gewonnen worden sind, miteinander, so fällt der immense Unterschied im Werte beider Waren auch dem Nichtfachmann, wenn nicht gleich, so doch nach einiger Zeit, auf.[2])

[1]) Die Einführung von Essigsäure als Koagulationsmittel erfolgte 1898/99 durch John Parkin in Ceylon und wurde schnell allgemein angenommen. Noch 1910 wird u. a. von Schidrowitz geschätzt, daß 99¾% aller Plantagenkautschuke mit Essigsäure aus der Milch abgeschieden seien.

[2]) Vergl. diesbez. auch Ind. Rubb. Journ. 1910 Okt. 31, wo über Wallace, Vortrag über Plantagenkautschuk berichtet wird. W. sagt nach diesem Bericht, daß der Kautschuk aus Mal. States nicht so gut sei, wie er sein müßte und könnte, weil die Pflanzer Essigsäure zur Darstellung bringen, indem sie glaubten, damit den Brasilianischen

Es mag daher der Zeitpunkt gekommen sein, um an dem vorher z. T. aus der Ueberlieferung vorgetragenen, die theoretische Korrektur anzubringen, daß bei der Räucherung, wenn überhaupt, dann nur zum allergeringsten Teil, Essigsäure gleichzeitig die verfestigende und die Qualität erzeugende Wirkung ausübt. Damit ist ein weiteres Beweismittel dafür gegeben, daß wir nicht einfach Säure mit Säure, Salz mit Salz für diesen Zweck ersetzen können. Tatsächlich ist denn ja auch im Prima Wild-Para wirklich Essigsäure und Azetate positiv zuverlässig doch wohl einwandsfrei nur in vereinzelten Fällen nachzuweisen gelungen. (Beadle & Stevens.) Warum auch Alaun nachweislich nachteilig wirkt, wissen wir genau noch nicht. Wenn die bisher vertretene Theorie aber auch hierfür, wie wir glauben möchten, anwendbar ist, so gibt sie uns auch hier eine Erklärung; diese liegt darin, daß eben das Eiweiß gerinnt, daß dabei aber gleichzeitig seine Zersetzung eingeleitet wird, bezw. beim langen Transport eingeleitet werden kann. Die Eiweißsubstanzen kommen demnach nicht in der zur Verarbeitung geeigneten Urform mit Kautschuksubstanz zum Vulkanisationsprozeß.

Wir glauben somit unsere Theorie derartig gestützt zu haben, daß der zweite Leitsatz nicht nur durch die Erfahrung bei Prima Para bewiesen, sondern auch darüber hinaus seine Bedeutung allgemein dargetan worden ist.

Wir können nun getrost einen Schritt weiter gehen in den theoretischen und bewiesenen Betrachtungen, indem wir an das, was über die essigsauren Salze vorher gesagt worden ist, anknüpfen. Wir wissen danach, daß diese letztgenannten sich ungünstig bei der Verarbeitung des Kautschuks zu Kautschukwaren verhalten können, und wir müssen es daher im Verfolg der gewonnenen Kenntnis vermeiden, Salze demselben beizugeben, welche sich beim Verarbeitungsvorgang in irgend einer Weise zersetzen oder sonst nachteilig wirken können. Um hierfür Unterlagen zu erhalten, müssen wir zunächst wissen, welche Basen und Säuren in der Kautschukmilch normaler Weise vorkommen können. Es sind dies in erster Linie Kalk-, Magnesiaverbindungen und Alkalisalze. Sehr vielfach finden sich auch Tonerde und Eisen. Von gebundenen Säuren sind Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure und Kieselsäure fast stets nachzuweisen. Selbstverständlich sind auch organische Säuren wie vor allen Dingen Oxalsäure mehrfach zuverlässig nachgewiesen.[1]) Wir müssen also unsere Koagulationsmittel so gestalten, daß sie entweder die Basen in unlöslicher Form beim Kautschuk belassen oder dieselben zuverlässig in Lösung beim Serum halten. Wenn letzteres nicht oder unvollständig gelingt, so ist für eine gute Kautschukqualität der erstere Weg erstrebenswert. Aus der Erfahrung weiß man nun, daß auch die kleinsten Rückhalte der Kalk- und Magnesiaverbindungen im Rohkautschuk für die Verarbeitung und Dauerhaftigkeit der aus demselben hergestellten Waren bedeutungsvoll sind. Wir haben also jetzt auch die Erklärung dafür, warum kleine Mengen von Flußsäure außer durch ihre präservierende und coagulierende Wirkung, günstig auf die Kautschukqualität einwirken können. Wenn trotzdem auch bei Verwendung von dieser Substanz (Purub) an einzelnen Stellen und in einzelnen Pflanzungsanlagen unbefriedigende Qualitäten erzielt werden können, so mag dies einesteils auf die vielleicht nicht genügend schnelle und gleichmäßige Abscheidung der Kautschuksubstanz zurückgeführt werden, anderenteils liegt es an der Eiweißsubstanz und an den anorganischen Salzen des Latex, die von der Bodenzusammensetzung abhängig sind.

Räucherprozeß nachbilden zu können. — Tucker berichtet an einer anderen Stelle, daß für isolierte Drähte die Verwendung von mit Säure koaguliertem Kautschuk unbedingt vermieden werden müsse usw.

[1]) Auch wir wiesen erst kürzlich in einem eingetrockneten Kickxia Kautschuk und in einem Hevea Oxalsäure nach.

Vom gleichen Gesichtspunkte aus ist in Verbindung mit all dem Vorhergesagten die Erklärung für die mehrfach beobachtete günstige Wirkung des Kohlensäureabscheidungsverfahrens für Kautschuk aus Kautschukmilch zu erklären. Die Kohlensäure scheidet die wichtigen anorganischen Basen als indifferente Salze mit dem Kautschuk zusammen und in demselben gleichmäßig verteilt ab; sie spaltet die Eiweißsubstanz nicht auf, bringt sie aber trotzdem scheinbar mit zur Abscheidung. Wenn die Kohlensäure chemisch wirkt, kann ihre Wirkung nur darin liegen, daß die Karbonate sich bilden. Nach diesseitiger Auffassung ist aber mehr noch eine rein mechanische Wirkung die Ursache für die guten Wirkungen welche angegeben werden. Diese liegt darin, daß durch eine Streudüse der Latex fein verteilt wird und dabei wie bei einem Zentrifugalverfahren Serum und Kautschuk, letzterer wohl einschließlich der Eiweißsubstanz sich trennen. Daß Kohlensäure in dieser Art angewandt, dem Eiweiß gegenüber indifferent und so mehr mechanisch koagulierend wirkt, mag auch ohne Einzelbeweis als Tatsache angenommen werden. Die komplizierten Kohlensäurewirkungen des Gärungsvorganges mögen auch hier bedeutungsvoll sein. (Privatmitteilung von Pahl.)

Es mag den so gut es an Hand des Materiales ging allgemeiner bewiesenen Angaben noch hinzugefügt werden, daß jeder mehr oder weniger langsam aus dem Latex ausgeschiedene Kautschuk in der Qualität schlechter ist, wie solcher, welcher schnell und durchgreifend am besten, nach dem vorher dargestellten, mit allen Anteilen der Milch verfestigt wurde. Hier sind es physikalisch-chemische Theorien, welche in der Molekulgröße und Gruppierung Erklärungen zu bringen versuchen, denen ich weitgehend auch aus der praktischen Erfahrung folgen kann. Ich kehre hiermit zum Ausgangspunkt des Beweises zurück, indem ich den Prima Para wieder als klassischen Zeugen hierherstelle. Ihm an die Seite gruppiere ich mit vollem Recht für Wert und Beweiskraft unseren Plantagenmanihot aus Ostafrika. Noch ist es nicht gelungen, durch ein Trennungsverfahren der Milch in Kautschukserum bei diesem so wertvollen Kautschuk eine gleich gute Qualität zu gewinnen, wie auf die scheinbar so primitive und brutale Art der Gerinnung der aus der frischen Wunde auftretenden Milch an der Wundstelle selbst mit allen Teilen des Latex zusammen.[1]) Nach all dem Vorgetragenen kann nun in Kürze auf die wirklich technischen Gewinnungsverfahren für Kautschuk eingegangen werden.

1. Das Räucherverfahren.

Die frisch gesammelte Kautschukmilch wird vom Sammler in seine Hütte gebracht; die fetthaltigen Früchte von Palmen, vor allem von Attalea excelsa (Urukuri) oder fetthaltige, harzige Hölzer (Massaranduba) werden zu einem Feuerchen angefacht. Das Feuer wird mit frischem Holz und Früchten bedeckt und über das Ganze wird ein Fumeiro, ein Tonzylinderchen oder ähnliches gestülpt. Schwelend und qualmend findet eine durchaus ungenügende Verbrennung und Zersetzung der fettigen und feuchten Produkte statt. Durch die obere Oeffnung des Fumeiro zieht der zusammengehaltene Rauch ab, der außerordentlich beißend und unangenehm ist. Der Sammler (Seringuero) bringt nun in diesen Rauch, der nur mäßig warm ist, denn man kann bequem die Hand hineinhalten, ohne sie zu verbrennen, entweder das Ruder oder einen auf Gabeln aufgelegten Stab. Zunächst wird durch Uebergießen des Ruders oder Stabes mit Kautschukmilch eine erste Abscheidung auf der Unterlage

[1]) Nach Drucklegung kann ich erwähnungsweise über Versuche berichten, die inzwischen abgeschlossen sind. Diese ergaben, daß es auch möglich ist, aus Manihotmilch hervorragende Kautschuke zu gewinnen. Nach Abschluß der größeren Versuche werde ich über das zum Patent angemeldete Verfahren berichten.



bewirkt, und dann wird diese Stelle immer von neuem mit einer kleinen, aber zur Bedeckung genügenden Milchmenge begossen. Aus jeder Uebergießung bildet sich durch die Wirkung des Rauches eine dünne Haut. Dieselbe sitzt unter Spannung auf der darunter liegenden. Niemals wird und darf der mit Rauch benetzte Teil in das Milchvorratsgefäß getaucht werden, weil sonst ein Teil derselben gerinnt und bei der Gerinnung Milch mit einschließt. Diese zersetzt sich dann und wird Ursache für geringere Qualität; außerdem wird andererseits der auf solche Weise ungenügend verfestigte Kautschuk schon an sich geringwertiger zur Verarbeitung und demnach auch im Markt. Solche Ausscheidungen heißen Sernamby. Je nach der Geschicklichkeit des Sammlers und je nach der Verkaufsmöglichkeit werden mehr oder weniger große Stücke gemacht. Ueber ein gewisses Maß hinaus geht dies deswegen nicht, weil die Stücke vielfach als Träger- oder Maultierlasten zum Fluß befördert werden müssen. Im eigentlichen Amazonasgebiet wird mehr der große, über der Stange gemachte Block hergestellt, in Columbien und auch in Peru arbeitet der Seringuero lieber mit dem kleinen Ruder, der Kelle, die er freihändig bewegt.

Ueber die Grundlagen und den Chemismus für die Räucherung ist alles vorhergesagt. Eines soll noch gesagt werden und das ist folgendes: der Vorgang, welcher bei dieser beschriebenen Räucherung stattfindet, kann nur wirken, wenn die Arbeitsausführung in allen Phasen dem Verfahren folgt. Eine Räucherung mit bereits vom Serum getrennten und verfestigten Kautschuk, kann natürlich die gleichartige Wirkung nie haben; sie wirkt nur oberflächlich, aber dann doch derartig, daß wenigstens die äußere Schicht gegen Fäulnis des Eiweißes geschützt ist. Im Innern kann auch dieses äußerlich geschminkte Stück faul und verdorben sein. Immerhin kann, besonders bei dünnen Fellen, die nachträgliche Räucherung nützen, auch neben dem angeführten Grunde deswegen, weil sie richtig geführt, etwas trocknend und kontrahierend wirkt. Der Grund für die Einführung des Oberflächenräucherverfahrens war wohl zuerst der, äußerlich dem Wildpara ähnliche Qualitäten zu erzeugen. Der Erfolg ist manchmal noch heute ein etwas günstigerer Preis.

Außer den angeführten Räucherungsverfahren sind solche versucht worden, welche unter Benutzung des gleichen Prinzipes wie am Amazonas die Räucherung produktiver und unabhängiger von der Schulung des Arbeiters zu machen ermöglichen sollten. Nebenbei hat wohl auch eine gewisse Menschlichkeit dem Seringuero gegenüber mitgewirkt, welcher bei dem bisher üblichen Verfahren außerordentlich stark gelitten hat. Der erste Schritt nach der Richtung hin war der Räucherapparat von Kerkhove.[1]) Ein weiteres Prinzip, welches sich leider bisher nicht einführte, war das des Räucherns und Aufwickelns über eine Holzwalze von relativ großem Durchmesser in einer Art Räucherkammer. Der Rauch bestrich die Walze, bezüglich die aufgetragene Gummischicht; die Walze wurde kontinuierlich langsam mit der Hand gedreht und die Milch floß durch eine Oeffnung über ein Verteilerbrettchen regulierbar in einer solchen Menge zu, daß ihre Räucherung und Verfestigung bei einer Drehung vollendet war. Dies wohl kaum irgendwo eingeführte Verfahren ist das Grundprinzip für alle späteren großtechnischen Räucherverfahren geworden.

Im ersten Teil dieser Zusammenstellung gibt Kausch über die Räucherverfahren alles das an, was durch die Patentliteratur bekannt geworden ist.

Die beschriebenen Räucherverfahren von Bridge (Da Costa)[2]) und Shaw (Rupert Cook), welche sich scheinbar auch verschiedentlich schon in der Praxis bewähren, sind von dem eigentlichen Grundprinzip der Räucherung dadurch grundlegend unterschieden, daß sie nicht den ganzen Latex mit allen Bestandteilen eintrocknen, sondern in ein Serum und ein Koagulat trennen. Das Koagulat (die ausgeschiedene Kautschukmasse) ist von den Rauchbestandteilen zwar bei richtiger Arbeit gleichmässig durchdrungen, aber es sind eben die Produkte in anderer Verteilung zur Abscheidung gekommen. Demnach wird es verständlich sein, wenn wir diese genannten technischen Räucherungsverfahren eigentlich mehr zu denen rechnen müssen, welche durch Einwirkung von Chemikalien eine Trennung der Kautschukmasse vom Serum und dessen Bestandteilen bewirken.[3]) Räucherverfahren im eigentlichen Sinne sind die von Derry, Cardoso Danin und Wickham. Gänzlich als Räuchersystem verfehlt ist das Verfahren der Empire Cream Separator Co. Die Verfahren von Da Costa und Shaw (Cook) etc. bedeuten demgegenüber große Fortschritte für die Technik.

---

[1]) Vgl. Gummi-Ztg. XXII. 927. Dort ist auch der Apparat von Brown & Dandson und der von Dickson beschrieben.

[2]) Das Verfahren Da Costas ist inzwischen technisch nennenswert durchgebildet.

[3]) Beim Da Costa (Bridge) Hevea-Kautschuk ist Protein in normaler Menge ungefähr mit zur Abscheidung gekommen. Ueber die Salze liegen positive Untersuchungen noch nicht vor.

(Schluß folgt.)

Schellackersatzmittel.

Von E. J. Fischer.

Zu den Naturprodukten, welche wegen ihrer vielseitigen, technisch wertvollen Eigenschaften wohl niemals durch völlig gleichwertige Kunststoffe ersetzt werden können, gehört der Schellack. Seit vielen Jahrzehnten dient er als wichtiger Rohstoff, insbesondere zur Erzeugung von Lacken, Polituren, Kitten, elektrotechnischen Isoliermaterialien, und hat sich hierbei vermöge seiner großen Dauerhaftigkeit, Härte, leichten Polirfähigkeit usw. als ein vorzügliches Material erwiesen. Während sich nun die Preise desselben viele Jahre hindurch in annähernd gleichen Grenzen hielten, trat in den letzten Jahren eine ganz außergewöhnliche Preissteigerung ein. Diese hatte zur Folge, daß alsbald zahlreiche Ersatzstoffe unter den verschiedensten Namen auf dem Markte erschienen und zur Erprobung angepriesen wurden. So viel auch bisher in der Praxis mit jenen Ersatzmitteln versucht wurde, so wenig befriedigend waren die Erfolge damit. Es läßt sich daher wohl mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß kein einziges von den bis jetzt erfundenen und in den Handel gebrachten Surrogaten für Schellack diesem an Brauchbarkeit für alle seine Zwecke gleichkommt und zugleich billiger ist. Für einzelne Zwecke, wie z. B. zu Lederlacken und -Appreturen, mögen jedoch manche Schellackersatzmittel vermöge ihrer besonderen Eigenschaften recht geeignet sein, auch wohl in diesen den Naturschellack sogar übertreffen.

Die in den Handel gelangenden künstlichen Schellackersatzmittel bilden meist mehr oder weniger dunkel gefärbte, zum Teil durchsichtige Stücke, etwa vom Aussehen geschmolzener Kopale. Sie sind hinsichtlich ihrer Härte sehr verschieden, meist spröde und leicht zerreiblich, oder aber weich und sehr zähe. In bezug auf ihre

Löslichkeit gleichen sie im allgemeinen dem echten Schellack, doch sind ihre Lösungen in Alkohol oft stark getrübt unter Abscheidung von unlöslichen Stoffen. Die mit den Auflösungen von Schellackersatzmitteln erhaltenen Anstriche sind bei weitem nicht von der Härte des natürlichen Schellacks, außerdem oft mit einer langandauernden Klebrigkeit behaftet. Noch weniger befriedigen die meisten Schellacksurrogate bei ihrer Verwendung zu Polituren. Gerade hierbei gibt sich die Brauchbarkeit eines Schellackersatzmittels am sichersten zu erkennen. Während die durch echten Schellack erzeugten Politurschichten völlig fehlerfrei, insbesondere ohne Trübungen und Schleier, spiegelblank, hart und unempfindlich gegen Wasser sind, besitzen die aus Ersatzmitteln erzeugten Polituren nicht selten recht erhebliche Mängel. Fast alle Schellacksurrogate geben gefärbte Polituren, die sich oft mit dem Polierballen nicht bearbeiten lassen, weil sie kleben. Einige bessere Sorten erfordern eine andere Arbeitsmethode als bei Naturschellack-Politur; daher erklären sich manche Mißerfolge, die weniger klebende Schellackersatz-Polituren gezeitigt haben. Es muß für jedes Ersatmaterial die geeignete Verwendungsweise erst durch die Praxis ausprobiert werden. Von Wichtigkeit ist es hierbei, zu erfahren, wie groß die Konzentration der Politurlösungen im günstigsten Falle genommen werden muß. Zu hohe Konzentrationen sind meist von Nachteil, ebenso auch zu große Oelmengen, da durch letztere die Weichheit der Politurschichten noch mehr erhöht wird. Einige sonst zu Polituren besser geeignete Ersatzmittel besitzen einen deutlichen Phenolgeruch, den die mit solchem Material polierten Flächen noch nach vielen Wochen beibehalten.

Die zum Ersatz des Naturschellacks vorgeschlagenen Materialien sind teils andere schellackähnliche Naturharze, mit oder ohne Zusatz von echtem Schellack, teils künstlich gewonnene Produkte. Letztere bestehen in der Mehrzahl aus Kolophonium oder Kopalen, die durch chemische Behandlung Umwandlungen erfahren haben. Andere Surrogate enthalten kein natürliches Harz oder dessen Umwandlungsprodukte, sondern sind auf chemischem Wege aus anderen Stoffen hergestellte Massen von schellackähnlichen Eigenschaften. Endlich kommen auch noch einige aus verschiedenen Produkten der trockenen Destillation von Holz, Harz, Teer, Erdöl usw. durch Kondensation mit anderen Stoffen erzeugte Schellackersatzmittel in Betracht. Nach diesen Gesichtspunkten können die Surrogate des Schellacks in folgende 5 Gruppen zusammengefaßt werden: 1. Natürliche, schellackähnliche Harze, 2. schellackhaltige Schellackersatzmittel, 3. Ersatzmittel aus natürlichen Harzen oder harzhaltigen industriellen Abfallprodukten, 4. Ersatzmittel aus Phenolen oder Phenolderivaten, 5. Ersatzmittel aus den Destillationsprodukten des Harzes, Holzes, Erdöles usw. Nachstehend sollen die einzelnen Gruppen der Reihe nach etwas näher betrachtet werden. In die erste Gruppe gehören einige, zum Teil weniger bekannte Naturharze, die mit Unrecht als Schellackersatzstoffe vorgeschlagen wurden, da sie ihre Unbrauchbarkeit hierfür nur zu deutlich zeigen, indem ihre alkoholischen Lösungen nach dem Aufstreichen ein lange nachklebendes, später spröde werdendes und von der Unterlage leicht abbröckelndes Harz zurücklassen. Die bemerkenswertesten, hierher gehörigen Naturharze sind die Akaroidharze (Xanthorrhoeaharze, Erdschellack, Grass-tree-gum). Von ihnen kommen 2 von australischen Bäumen der Gattung Xanthorrhoea stammende Sorten, ein rotes und ein gelbes Harz, in den Handel. Ersteres wird meist von X. australis, letzteres von X. hastilis geliefert. Beide Harze überziehen die betreffenden Baumstämme oft in Schichten bis zu 4 cm Dicke. Das rote Harz erscheint im Handel meist in kleinen, dunkelrotbraunen, körnigen Stücken, die mit rotem Staub, holzigen Anteilen und Sand oft reichlich vermischt sind. Es besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch nach Benzoëharz, der beim Pulverisieren, aber auch beim Lösen in Spiritus deutlicher hervortritt. Die alkoholische Lösung ist tiefrot gefärbt und namentlich in Verbindung mit Weichharzen für manche Zwecke, z. B. zu Metalllacken, gut geeignet. Auch zum Polieren hat sich die Lösung des Akaroidharzes als brauchbar erwiesen, doch ist hierbei die rote, durch allerlei chemische Mittel nicht zerstörbare Färbung größtenteils hinderlich. Das gelbe Harz bildet rundliche Stücke von braungelber Farbe und benzoëartigem Geruch. Beide Akaroidharze enthalten nach Tschirch und Hildebrand in der Hauptsache Resinotannole, das rote 85,0% Erythroresinotannol und das gelbe 80,0% Xanthoresinotannol, die vorwiegend aus Paracumarsäureester bestehen. Gemahlenes Akaroidharz wird vielfach, auch mit anderen Harzen gemischt, in Schellackersatzmitteln angetroffen. Nur aus gemahlenem Akaroidharz bestehend ist das unter dem Namen Schellack-Gum in den Handel gelangende Schellacksurrogat.

Einem älteren Vorschlag von Dr. C. Heintzel (D. R.-P. 17191) zufolge, kann aus Birkenrinde ein alkohollösliches Harz, das Juchtenharz gewonnen werden, das vielleicht auch schellackähnliche Eigenschaften besitzt. Seine Gewinnung geschieht, indem die zerkleinerte Birkenrinde mit 80% Alkohol extrahiert, der Alkohol hierauf abdestilliert und das zurückbleibende trockene Harz, nach dem Pulverisieren, mit 3 Teilen trockenem Kalkhydrat innig vermischt von neuem destilliert wird. Als Destillat geht in ein bernsteingelbes Oel von starkem Juchtengeruch über, das bald verharzt.

Erwähnt sei ferner noch, daß nach F. Ephraim (D R.-P. 216792) die in Nordamerika und an den Ufern des Rio grande wachsende Fouquiera splendens zur Gewinnung eines schellackartigen Gummis geeignet sein soll. Die Pflanzen werden zunächst durch Einwirkung trockner Hitze, z. B. der Sonnenhitze, von aller Feuchtigkeit befreit, wobei auch das in der obersten Rindenhaut befindliche Ocotillawachs zersetzt wird. Die Einwirkung der Hitze muß so lange andauern, bis die Pflanze nicht mehr an Gewicht verliert. Darauf werden die Pflanzen zerkleinert und mit einem Lösungsmittel, z. B. warmem Alkohol, einer Lösung von Aetznatron in Alkohol, einem Gemisch von Alkohol mit Ammoniak oder von Azetylentetrachlorid mit Ammoniak, extrahiert. Hierdurch wird ein schellackartiges Harz (Ocotillaharz) in Lösung gebracht, das nach dem Filtrieren der Lösung und Eindampfen als kristallinische Masse von den Eigenschaften des Schellacks zurückbleibt. Es kann zur Herstellung von Lacken und Firnissen, von Siegellack Verwendung finden.

Mischungen von natürlichem Schellack mit anderen Harzen usw. (Gruppe 2) sind besonders in Amerika als „Schellackersatzmittel" verbreitet. Einzelne Sorten erhalten noch kleine Zusätze von Wachs oder Kauriharz, um gleich dem echten Schellack Trübung beim Auflösen in Alkohol, ferner Zusätze von braunen oder gelben Teerfarbstoffen, um die Färbung des Naturschellacks zu imitieren. Auch der angenehme Geruch, der geschmolzenem echtem Schellack eigen ist, wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Styraxessenz zu der geschmolzenen Mischung nachgeahmt. Eine Vorschrift zur Herstellung eines derartigen amerikanischen Schellackersatzproduktes ist folgende: 80 Gewichtsteile Kolophonium werden zuerst in einem Kessel geschmolzen und hierauf 18 Teile Rubinschellack nach und nach, zuletzt noch 2 Teile Elemiharz unter gutem Umrühren zugesetzt. Das Gemisch wird noch warm auf Bleche gegossen und in Tafelform versandt. Ein so zusammengesetztes angebliches Surrogat wird zweifellos die Vorzüge des na-

türlichen Schellacks nicht mehr erkennen lassen, besonders wegen des hohen Kolophoniumgehaltes in Lösung stark nachkleben und nur von geringer Härte sein.

In der 3. Gruppe sind die eigentlichen Schellackersatzmittel besonders zahlreich vertreten. Eine Reihe von Patenten befaßt sich mit der Umwandlung von Naturharzen durch verschiedenartige Behandlungsweise derselben mit Chemikalien in schellackähnliche Produkte. Die wichtigsten dieser Verfahren sollen nun ihrem Inhalt nach mitgeteilt werden. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Schellackersatz wird in den meisten Fällen das Kolophonium, das billigste Harz des Handels, gewählt; es finden jedoch auch billige Kopale, Sandarak und einige andere Harzarten hiezu Verwendung. Nach dem Verfahren von C. Ludwig in Schönberg (Meckl.), D. R.-P. 178894, wird durch Verseifen des Harzes in bekannter Weise zunächst eine Harzseife hergestellt, diese mit einer Oelsäure gemischt, und aus der Mischung durch Säuren gemeinsam Harz- und Oelsäure wieder ausgefällt. Das ausgeschiedene Produkt ist von homogener Beschaffenheit und als Politurmittel geeignet, da es neben dem Harzkörper die zum Polieren erforderliche geringe Menge Oelsäure in innigster Mischung enthält. Eine solche läßt sich auf mechanischem Wege kaum erreichen, höchstens durch den Schmelzprozeß. Hierbei würde aber die Färbung der zur Verwendung gelangenden billigeren Rohharze stark beeinflußt werden, so daß das Endprodukt des Verfahrens als Politurmittel nicht mehr in Frage käme. Die praktische Ausführung von Ludwig möge durch folgendes Beispiel, welches die Patentschrift angibt, erläutert werden. 56 kg Manihakopal, Sandarak oder für farbige Polituren Akaroidharz, werden in eine kochende Lösung von 9 kg gereinigtem Aetzkali und 140 kg Wasser nach und nach eingetragen, bis alles gelöst ist. Zu dieser Mischung wird etwa 5% vom Gewichte des Harzes Holzöl- oder Leinölsäure zugesetzt. Nachdem die Lösung erkaltet und durch Filtrieren gereinigt ist, wird sie mit etwas Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Der hierdurch gewonnene Niederschlag wird durch Wasser gründlich von anhängender Schwefelsäure befreit und getrocknet. Das so gewonnene Produkt, Achatschellack genannt, bildet meist Stücke von bräunlicher Farbe, besitzt einen an Manilakopal erinnernden Geruch, klebt schwach in der Handwärme und schmilzt beim Erhitzen zu durchsichtiger gelbbrauner Masse. Von Alkohol wird das Produkt leicht gelöst, besonders liefert die Marke P völlig klare Lösungen, die frei von Schellackwachs sind und an Stelle des Naturschellacks zu Polituren geeignet sind, insbesondere, da sich mit ihnen schnell eine schöne Hochglanzpolitur erzielen läßt und ein Verschmieren oder späteres Ausschlagen der Politurflächen ausgeschlossen ist. Ein Vorzug dieser Achatschellackpolitur P, die übrigens frei von Kolophonium und Akaroidharz sein soll, vor der Politur ans echtem Schellack ist der, daß jene als dünnere Lösung, die rasch in das Holz eindringt und trocknet, sowie hierbei billigeres Mineralöl (Vaselinöl) an Stelle des Leinöles zur Verwendung gelangt. Andere Sorten des Achatschellackes dienen zur Herstellung von Lederappreturen, von Siegellack, zur Appretur für Hutfilze, Kaffeeglasuren usw.

Harze oder Harzgemenge können weiterhin nach dem Verfahren von H. Engelhardt und H. Beyersmann in Schöneberg gemäß D. R.-P. 207 549 in politurfähige Harze übergeführt werden. Dies geschieht durch Behandlung der Harze mit geringen Mengen von reaktionsfähigen Aldehyden, z. B. Formaldehyd, Paraformaldehyd, Trioxymethylen usw. in der Hitze mit oder Anwendung von Druck und ohne Mitbenutzung von Kondensationsmitteln. Die Patentschrift führt folgendes Beispiel an: 6 kg Kolophonium, 3 kg Sandarak, 1 kg Elemi werden zusammengeschmolzen und in die geschmolzene Masse 50 g Paraformaldehyd eingeführt. Es entsteht eine stürmische Reaktion, wobei die Masse hoch aufschäumt. Nach weiterem Erhitzen erhält man eine klare Schmelze, die sich in allen in der Praxis üblichen Lösungsmitteln, auch in wässrigen Alkalien löst und den Naturschellack in allen seinen Verwendungsgebieten mit Erfolg ersetzen kann.

Nach Dr. L. Berend, Aachen, lassen sich nach D. R.-P. 222512 durch Kondensation von Harzsäuren oder hochmolekularen Fettsäuren mit den Salzen aromatischer Amine und Formaldehyd schellackähnliche Produkte gewinnen. Die Harzsäuren können entweder als solche mit den aromatischen Aminen verbunden werden, oder auch vorwiegend aus Harzsäuren bestehende Harze unmittelbar mit dem Amin in Verbindung treten. Die entstandenen Vereinigungsprodukte werden dann durch Erwärmen mit Formaldehyd oder polymerem Formaldehyd in die Kondensationsprodukte übergeführt. Außer Harzsäuren können auch höhere Fettsäuren, sowohl flüssige wie feste, z. B. Rizinusölsäure, Leinölsäure, Palmitinsäure und ähnliche Verbindungen verwendet werden. Die so erhaltenen Anhydroformaldehyd-Verbindungen besitzen wertvolle technische Eigenschaften, sind in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Azeton und Chloroform löslich. Aus Kolophonium kann ein derartiges Produkt nach folgender Vorschrift erhalten werden: 100 g Kolophonium werden in 50 g Anilin im Dampfbade bei etwa 100° C. gelöst, dann allmählich 50 g Formaldehydlösung von 40% hinzugesetzt und ungefähr 3 Stunden lang erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit ist die anfangs sich heftig vollziehende Reaktion vorüber, und es wird ein harzartiges, sprödes, durchsichtiges Kondensationsprodukt erhalten, das von noch anhaftendem Anilin und Formaldehyd durch Auskochen mit Wasser befreit wird. Das weder in Alkalien noch in verdünnten Säuren lösliche Endprodukt besitzt einen zwischen 120 und 122° C. liegenden Schmelzpunkt. Nach einer anderen Vorschrift kann nach demselben Verfahren aus 80 g Oelsäure, in 60 g Anilin gelöst und mit 20% Paraformaldehyd vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis jede Reaktion beendigt ist, eine bei 50° schmelzende, amorphe, gelblichweiße Harzmasse erzeugt werden, die durch Auskochen mit Wasser wie die vorherige Masse von überschüssigem Anilin getrennt wird.

Mehrere Verfahren beschäftigen sich mit der Gewinnung von Schellackersatzmitteln aus Kopalen. Hierzu kommen meist billige Sorten, wie z. B. Manila-, Accrakopal usw., zur Verwendung. Die Umwandlung solcher Kopale in als Ersatz für Schellack zu Polituren geeignete Produkte kann nach dem D. R.-P. 112856 von Dr. J. Baetz in Harburg in der Weise erfolgen, daß die Kopale sehr fein gepulvert und der gleichzeitigen Einwirkung der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, beispielsweise, indem das Kopalpulver in einem geheizten Raum ausgebreitet und von Zeit zu Zeit umgeschaufelt wird. Die Umwandlung vollzieht sich in 3—4 Wochen; es tritt unter Verflüchtigung des ätherischen Oeles ein Löslichwerden des Kopales in Alkohol ein. Die Vorzüge der aus einem derartig präparierten Kopal gewonnenen Politur gegenüber der Schellackpolitur liegen in ihrer Billigkeit, helleren Farbe und größeren Dauerhaftigkeit des damit erzielten Glanzes.

Dr. G. Elkeles und Dr. E. Klie in Berlin bewirken nach D. R.-P. 187844 die Umwandlung alkoholunlöslicher, fettlöslicher Harze in für Polituren, Lacke usw. geeignete Schellackersatzmittel durch Chlorierungsverfahren. Hierbei wird gleichzeitig die Erhaltung bezw. Erzielung einer helleren Farbe herbeigeführt. Die Chlorierung der Harze kann auf verschiedene Weise erfolgen, doch hat sich gezeigt, daß Chlorierungsarten, bei

denen freie Salzsäure auftritt, die nicht durch gleichzeitig vorhandenes Alkali abgestumpft wird, mangelhaft sind, weil hierbei stets Harze abgeschieden werden, die der Reaktion wahrscheinlich verloren gehen. Das nachstehende Verfahren führt dagegen zu einem günstigen Ergebnis, indem chlorhaltige Harzprodukte von den geforderten Eigenschaften resultieren. Die Harze werden in einer Lösung von kohlensauren oder Aetzalkalien aufgelöst, alsdann wird zu der erhaltenen Harzseifenlösung eine gesättigte Lösung von unterchlorigsaurem Natrium so lange zugesetzt, bis der sich anfangs bildende Niederschlag beim Umrühren nicht mehr verschwindet. Es kann auch derart gearbeitet werden, daß stark verdünnter Harzseifenlösung überschüssiges Alkali zugegeben, sodann bis zur beginnenden Ausscheidung Chlor eingeleitet wird. Nach einem Beispiel der Patentschrift wird folgendermaßen verfahren: 100 g Kopal werden in einer kochenden Lösung von 20 g Aetznatron und 500 g Wasser unter Umrühren gelöst. Die Lösung wird nach dem Abkühlen koliert und mit einer gesättigten Lösung von unterchlorigsaurem Natrium so lange versetzt, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr in Lösung geht. Aus dieser Lösung wird dann durch Hinzufügen einer verdünnten Mineralsäure das gechlorte Produkt ausgefällt, das auszuwaschen und zu trocknen ist. Das so gewonnene Harzprodukt erscheint als eine Masse von krystallinischem Gefüge, von höherem Schmelzpunkt als das Rohharz, dessen Härte und Glanz es besitzt. Es ist für vielerlei technische Zwecke geeignet: als Polier-, Lackier-, Isoliermittel usw. Durch schwaches Oxydieren, z. B. mit verdünnter, angesäuerter Kaliumpermanganatlösung vor, während oder nach der Ausfällung, entstehen alkohollösliche, als Schellackersatzstoffe geeignete Produkte.

Manilakopal, Sandarak und andere alkohollösliche Harze sind an Stelle von Schellack ohne weiteres zu Polierzwecken nicht verwendbar, da sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Polieröl verbinden und mit ihm schmierige, klebrige Massen, daher keine einwandsfreien Polituren geben. Die genannten Harze lassen sich aber nach dem Verfahren von Dr. W. Baringer in Berlin, D. R.-P. 198845, für Politurzwecke verwertbar machen, indem sie im gepulverten Zustande mit 1—5% fettem Oel innig gemischt, langsam bis zur dickflüssigen Beschaffenheit erhitzt und unter fortwährendem Rühren 1/2—1 Stunde in diesem Zustande erhalten werden.

Nach dem Verfahren von Dr. J. J. Bischoff in Berlin, D. R.-P. 205447, läßt sich ein Schellackersatzmaterial aus dem alkohollöslichen Anteil der Kopale unter Beimischung von Oleïnsäure in folgender Weise gewinnen. Die Kopalharze werden zuerst feingemahlen und in einer rotierenden Trommel mit 1000 l Spiritus von 95° übergossen, worauf die Trommel, event. unter Anwärmung so lange rotieren gelassen wird, bis eine Probe des Rückstandes der Trommel beim Umschütteln im Reagensglas mit Alkohol an diesen keine Bestandteile mehr abgibt. Der Trommelinhalt wird alsdann in eine Zentrifuge oder Presse abgelassen und von der Flüssigkeit unter Nachspülen mit etwas Alkohol getrennt. Die Flüssigkeit fließt direkt in einen zweckmäßig verbleiten Behälter, in dem sie mit 1—3% Oleïn versetzt und gehörig durchgemischt wird. Von hier aus wird die Flüssigkeit in eine Destillierblase geleitet, die ebenfalls innen verbleit und mit Rührwerk versehen ist. Unter Zuhilfenahme des Vakuums wird der Retorteninhalt destilliert und der noch warme, weiche Rückstand aus der Retorte abgelassen; er kann nach dem Erkalten geschroten, gepulvert oder auch wie echter Schellack in Blätterform gebracht werden. Das Erzeugnis besitzt den eigentümlichen Glanz des Schellacks und kann ebenso wie dieser zur Herstellung von Polituren Verwendung finden. Statt Oleïn können bei der Erzeugung dieses Ersatzmaterials nach dem Zusatzpatent 209217 auch Palmitin-, Stearinsäure, Rizinusöl, Zeresin und andere alkohollösliche Oele, Wachse und Mineralöle als Zusatzmittel zu dem alkoholischen Kopalharzauszuge Anwendung finden. (Schluß folgt.)

Referate.

Maurice De Keghel: Die Fabrikation des Wachstuchs. (Revue De Chimie Industrielle XXII, S. 353—357 [1911].)

Unter der Bezeichnung Wachstuch versteht man zweierlei Erzeugnisse, die voneinander grundverschieden sind, und zwar das Wachstuch im eigentlichen Sinne und die wasserdichten Stoffe. Nur von dem ersteren soll hier die Rede sein, welches als Ersatz für Linoleum in der Möbelindustrie weitgehende Verwendung findet, als Wandbekleidung die Stelle von Leder und Tapeten einnimmt und als Belagstoff für Tische usw. bestimmt ist. Es wird mit schönen farbigen Mustern verziert, die man mit durchsichtigen, widerstandsfähigen Lacken überzieht. Für die Herstellung des Wachstuchs dienen Gewebe aus Baumwolle, Hanf oder Jute, die als Träger für die nach und nach aufgebrachten Oel- und Kreideschichten benutzt werden. Die Jute hat man am geeignetsten für die Herstellung von Teppichen gefunden, zu welchem Zwecke sie in 500 m langen Bahnen bei einer Breite von 0.90—2,10 m geliefert wird: meistens wählt man aber eine Breite von 1,89 m. Das Wachstuch bringt man gewöhnlich durch Zusammennähen mehrerer Gewebestücke auf eine Gesamtlänge von 3000 m.

Appretur oder Leimung der Gewebe. Um dem Gewebe eine gewisse Steifheit zu geben und seine Maschen zu schließen, damit die späteren Oelschichten besser haften können, wendet man die Appretur an, welche wie auch alle späteren Schichten mit der nachfolgend beschriebenen Streichmaschine aufgetragen wird. Diese ist mit Holz- und Eisenwalzen versehen, von denen einige, die 40 cm Durchmesser haben, in ihrer Längsrichtung mit Bimssteinen besetzt sind, durch die das Gewebe durchläuft, um von den Fasern, die ein regelmäßiges Auftragen der Schichten verhindern würden, befreit zu werden. Weitere Walzen kommen zum Spannen und zum Beseitigen von Falten aus dem Gewebe zur Anwendung. Darauf folgt die Auftragevorrichtung, die aus zwei wagerecht gelagerten Eisenwalzen besteht, über die ein endloses, durch Verstellbarkeit der einen Walze zu spannendes Gummituch läuft. Quer zur Laufrichtung des Gummituches, welches einen ganz glatten und ebenen Tisch bildet, befindet sich ein Stahlmesser, das in der Richtung, in der das Gewebe unter ihm durchgezogen wird, unter einem gewissen Winkel geneigt ist und das vorn mit einem Kasten, in dem eine Verteilerwalze befestigt ist, versehen ist. Das Gewebe geht also unter der Verteilerwalze durch, die die Appretur aufträgt, gelangt sodann unter das Messer, welches einen etwaigen Ueberschuß der aufgetragenen Masse abstreicht, so daß diese über die ganze Breite eine gleichmäßige Höhe aufweist, und wandert zum Schluß in die Trockenkammer. Die Appretur hat folgende Zusammensetzung:

80 kg englisches Oel,
50 „ rohes Leinöl,
108 „ starke Leimlösung,
60 „ Irischmooslösung,
15 „ gemahlener Kork,
40 „ Harzöl.

Die angegebene Menge reicht zum Bestreichen eines Stückes von 3000 m Länge und 1,89 m Breite aus. Die angeführten Materialien werden in einem Mischapparat kräftig durcheinandergerührt, bis man eine ganz homogene Emulsion erhalten hat.

Englisches Oel: Man erhitzt 1000 kg rohes Leinöl in der Weise auf 150°, daß die Temperatur in je 10 Minuten um 2° steigt. Dann fügt man unter fortwährendem Umrühren 15 kg Mennige, 15 kg Schuppenglätte und 10 kg Bleizucker hinzu, geht langsam mit der Temperatur auf 240°, erhält sie 2—3 Stunden auf dieser Höhe, setzt 2 kg fein gemahlenen Kaurikopal zu, erhitzt nach 3 Stunden weiter und läßt dann abkühlen.

Starke Leimlösung: In 200 l Wasser läßt man während 12 Stunden 16 kg guten Leim quellen und bringt ihn dann durch mäßige Erwärmung in Lösung.

Irischmooslösung: 6 kg Irischmoos weicht man während sechs Stunden in 300 l Wasser ein, gibt dann 5 kg kalzinierte Soda hinzu und kocht 3 Stunden.

Gemahlener Kork: Korkabfälle werden in bekannter Weise zu einem feinen unfühlbaren Pulver zermahlen.



Harzöl: Dieses ist nicht das gewöhnliche durch Destillation des Kolophoniums gewonnene Harzöl, sondern eine Mischung aus Harz und Leinöl. 1000 kg Kolophonium werden geschmolzen und mit 25 kg Marmorkalk, der äußerst fein gepulvert sein muß, versetzt und unter Umrühren so lange erwärmt, bis in der Schmelze keine Kalkteilchen mehr zu bemerken sind, man gießt 1000 kg heißes rohes Leinöl hinzu, erhitzt die Masse auf 200° und trägt 25 kg harzsaures Mangan ein.

Auftrageschichten für die Spiegelseite. Wenn das appretierte Gewebe 10—12 Stunden in der Trockenkammer verweilt hat, macht es zum zweitenmale seinen Weg durch die Aufstreichmaschine, um die erste Schicht für die Spiegelseite zu empfangen. Die Auftragemasse wird aus folgenden Materialien zu einer gleichmäßigen Paste innigst zusammengerührt:

40 kg Harzöl,
85 „ rohes Leinöl,
20 „ englisches Oel,
25 „ Spezialsikkativ,
540 „ gestäubte Kreide.

Das Tuch wandert nun aufs Neue für 12 Stunden in die Trockenkammer zurück, um nach Ablauf dieser Zeit wiederum die Aufstreichmaschine zu passieren und dabei eine zweite, die sogenannte Endschicht zu erhalten, für die die Auftragemasse folgendermaßen zusammengesetzt ist:

30 kg Harzöl,
80 „ Glättefirnis,
35 „ rohes Leinöl,
30 „ englisches Oel.
10 „ gewöhnliche Naphtha (White spirit ordinaire),
20 „ Spezialsikkativ,
225 „ gestäubte Kreide,
225 „ Kaolin.

Nach dem Auftragen dieser Endschicht wird das Tuch für einen Zeitraum von 36 Stunden in das Trockenhaus zurückgebracht und ist nun bereit, zum Schutze der Rückseite einen Ueberzug mit nachstehendem Gemenge aufzunehmen:

150 kg Harzöl,
60 „ rohes Leinöl,
55 „ Spezialsikkativ,
15 „ Glättefirnis.
10 „ Irischmooslösung,
550 „ gestäubte Kreide,
50 „ roten oder grünen Ocker.

Nach einer Trockenzeit von 24 Stunden kann man die Grundschicht und die verschiedenen Muster aufdrucken.

Glättefirnis: Es werden 1000 kg rohes Leinöl auf 150° erwärmt, dann 20 kg Schuppenglätte, 20 kg Mennige und 15 kg Bleizucker hinzugeben, worauf man mit der Temperatur auf 190° geht und 15 kg harzsaures Mangan geschmolzen hineinschüttet.

Spezialsikkativ: Man schmilzt 50 kg Kolophonium, löst darin 2,5 kg Marmorkalk auf, mischt 15 kg heißes chinesisches Holzöl hinzu, rührt 4 kg Glätte und 4 kg gekörntes Mangansuperoxyd ein und erhitzt, bis die Masse klar und durchsichtig ist. Wenn dann die Temperatur auf 60—70° C. gefallen ist, verdünnt man das Sikkativ mit 106 kg leichter Naphtha (white spirit léger), wobei sorgfältig darauf geachtet werden muß, daß keine offene Flamme in der Nähe ist. Nach etwa dreitägiger Ruhezeit ist das Sikkativ gebrauchsfähig.

Trocknung des Wachstuchs. Die Auftragmaschine hat ihren Platz oben über dem Trockenhaus, da man auf diese Weise ohne Schwierigkeit Stück von 3000m Länge in Form von 10—12m tiefen Falten über Stangen aus Holz darin einhängen kann. Das Trockenhaus besteht aus 40—50 m langen, 8m breiten und 16 m hohen Kammern, welche mit Dampfheizkörpern, die ungefähr 8/10 der Fläche des Fußbodens bedecken, auf etwa 70° C. erwärmt werden. In einer Höhe von 14m über den Fußboden ziehen sich an den Längsseiten der Wände Laufstege hin, die aus Holz gefertigt sind und deren nach innengerichteter geländerartiger Abschluß zum Tragen der Stangen dient, über welche das Wachstuch in Falten gehängt ist. Das noch feuchte Wachstuch verläßt die Auftragemaschine hinten und wird durch eine mit einer Klappe versehenen Oeffnung in die darunter befindliche Trockenkammer geleitet, wo es mit einer Holzstange, die 2,20 m lang ist und je 10 cm in Höhe und Breite mißt, wobei aber die oberen Kanten, auf denen das Wachstuch zu liegen kommt, abgerundet sind, von zwei Arbeitern, von denen sich je einer auf einer Seite befindet, aufgefangen wird. Wenn die Ware bis etwa auf 1 m Entfernung vom Fußboden des Trockenhauses hinabgeglitten ist, wird sie mit einer weiteren Stange unterstützt und auf diese Weise in zahlreiche Falten gelegt. Um nun das Wachstuch der Auftragemaschine wiederum zuzuführen, läßt man es über Rollen laufen, deren erste sich oben am der Einhängöffnung entgegengesetzten Ende der Trockenkammer befindet, während die anderen unten so angeordnet sind, daß die Ware unter den Falten durchgehen und dann zuletzt nach oben wieder aufsteigen kann, und so einen Kreislauf durchmacht. Auf alle Fälle muß man zwei Trockenkammern zur Verfügung haben, und zwar die eine zum Einhängen der frischen Ware und die zweite zum Trocknen des bedruckten und lackierten Wachstuchs.

Das Bedrucken. Die gelblichgraue Grundschicht des Wachstuchs verziert man mit vielfarbigen Mustern, die mit Rotations- und Plattendruckmaschinen, welche das Bedrucken mit einer Anzahl von bis zu 10 unter sich verschiedenen Farbtönen zulassen, aufgetragen werden, wobei zu erwähnen ist, daß man mit jeder von den beiden Vorrichtungen gleich gute Ergebnisse erzielt. Walzen aus Holz oder Eisen benutzt man, indem man die ersteren mustergemäß mit Kupferstiften besetzt, die eisernen dagegen mit einer besonderen Gelatineschicht versieht, in welche die Muster, die aufzudrucken sind, eingraviert oder eingeschnitten werden. Für die Zwecke des Drucks verwendet man Mineralfarben, welche mit einem Spezialfirnis sorgfältigst angerieben worden sind und erst kurz vor der Inbenutzungnahme mit Sikkativ und wenig Naphtha verdünnt werden. Drucköl: Diesen Firnis fertigt man in der gleichen Weise wie das englische Oel, aber unter Verwendung der nachstehenden Materialien an:

1000 kg rohes Leinöl,
16,5 kg Mennige,
16,5 kg Glätte,
10,5 kg Bleizucker.

Dieses Gemenge wird auf 210° erhitzt, darauf läßt man die Temperatur um 15—20° sinken, um sie dann auf 240° zu steigern und sie während 6 Stunden nach Zugabe von 2 kg feingemahlenem Kauri auf der gleichen Höhe zu erhalten. Die den verschiedenen Mineralfarben zuzusetzenden Firnismengen müssen durch Versuche ermittelt werden, wobei man gut tut, sich die erforderlichen Quantitäten ein für allemal aufzuschreiben.

Das Lackieren. Nachdem das bedruckte Wachstuch zwecks Trocknung der Farben 24—48 Stunden im Trockenhause verweilt hat, überzieht man es mit einem äußerst durchsichtigen und farblosen Lacke, der die Farben schützen und der Ware ein gefälliges Aussehen geben soll. Ein sehr brauchbarer Lack läßt sich gewinnen durch Verflüssigen von 400 kg hellem Kolophonium X (Agostini in Bordeaux), indem man 20 kg gebrannten Marmorkalk in der Weise, wie es in der Vorschrift für die Bereitung des Sikkativs angegeben worden ist, auflöst. 400 kg holländisches erhitztes Standöl werden dann hinzugegossen, 32 kg Bleizucker und 24 kg harzsaures Mangan geschmolzen hinzugefügt und, wenn die Temperatur auf 50—70° gesunken ist, 420 kg gewöhnliche Naphtha dazugegeben. Der Lack ist erst nach einer Ruhezeit von 4—6 Wochen verwendungsbereit und wird dann auf das Wachstuch mit einer ähnlichen Maschine, wie sie zum Auftragen der anderen Schichten in Benutzung ist, aufgestrichen, die nur durch das Fehlen der Verteilerwalze und dem Vorhandensein einer weichen Bürste hinter dem Auftragemesser sich davon unterscheidet. Ein auf das Lackieren folgendes Trocknen von 24—36 Stunden ist gewöhnlich vollständig ausreichend; darauf wird das Wachstuch aus dem Trockenhaus herausgezogen, in Stücke von 20-50 m Länge zerschnitten, auf Rollen aufgewickelt und aufs Lager gebracht, wobei es sehr wesentlich ist, daß diese Rollen stehend aufbewahrt werden.

Felix Fritz.

Bücher-Besprechungen.

Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilhelm Massot, Professor an der Färberei- und Appreturschule in Krefeld. Zweite, umgearbeitete Auflage. Mit 27 Figuren. (Sammlung Göschen Nr. 186.) G. J. Göschensche Verlagshandlung in Leipzig, Preis in Leinw. geb. 80 Pfg.

Das Buch verfolgt den Zweck, Fachleuten, welche keine theoretische Ausbildung besitzen, als kurzer Leitfaden zu dienen, Nichtfärbern und Interessenten in knapper Form das Wichtigste des Stoffes darzubieten. — Nach einer größeren allgemeinen Einteilung behandelt Autor im ersten Teil die Gespinstfasern, dann die zum Waschen, Bleichen und Färben der Gespinstfasern Verwendung findenden Chemikalien und Beizen, hierauf die Farbstoffe. — Der zweite Teil des Buches bringt dann das Waschen und Bleichen, sowie das Färben der Gespinstfasern. — Das gut ausgestattete Büchlein ist vorzüglich geeignet, einen allgemeinen Ueberblick über die hauptsächlichsten Methoden der Färberei und ihrer Hilfsdisziplinen zu geben.

Die Darstellung von Bisulfiten und Sulfiten. Von Dr. ing. E. Schütz — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — Preis Mk. 2.80.

Bekanntlich findet schwefligsaurer Kalk, die sog. Sulfitlauge, ausgebreitetste Anwendung bei der Zellstoff-Herstellung; als Reduktionsmittel, zum Bleichen, Desinfizieren etc. werden schweflige Säure bezw. ihre Salze in zahlreichen Betrieben verwendet. Verfasser behandelt in vorliegendem Buche zunächst die Erzeugung der schwefligen Säure aus Schwefel und schwefelhaltigen Erzen, sowie die Reinigung der Gase und die dazu erforderliche Apparatur. Der zweite Teil bringt die Herstellung der sauren und neutralen schwefligsauren Salze, bes. von Natrium, Kalium, Ammonium, Zink und Aluminium.

-s.

Die Zeresinfabrikation. Von Ingenieur-Chemiker Dr. phil. Bela Lach in Wien. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1911. — Preis Mk. 9.60.

Das in Borrislaw u. Umgebung in Galizien in großen Mengen vorkommende Erdwachs (Ozokerit) wird seit dem Jahre 1862 auf Zeresin verarbeitet, welches eine mannigfache Anwendung findet, hauptsächlich in der Industrie der sogen. Wachskerzen; dann wird Zeresin zur Herstellung von Wachspasten, von Schuh- oder Leder-



crème, industriellem Vaselin, Kunstwachs, Kunstwaben, Wachswaren, Wachspapier, wasserdichten Stoffen etc. gebraucht. Die Herstellung des Zeresins aus dem Rohmaterial erfolgt in einer größeren Anzahl von Fabriken (etwa 12 in Oesterreich, 6 in Deutschland, 2 in Frankreich, 1 in Belgien etc.) Dazu kommen dann noch die sogen. Zeresinschmelzereien, welche fertiges Zeresin kaufen und mit Paraffin usw. mischen. In dem vorliegenden Buch gibt der Verfasser zunächst in großen Zügen einen Ueberblick über das Rohmaterial, das Erdwachs; er beschreibt das örtliche Vorkommen, die physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Gewinnung und Aufbereitung, das Schmelzen und die Prüfung des Erdwachses. Die Produktion betrug im Jahre 1885 etwa 1000 Doppelwaggons, während dieselbe in der Folge auf ca. 300 bis 400 Waggons im Jahre gesunken ist. — Der zweite und Hauptteil des Buches behandelt dann die Fabrikation des Zeresins, das größtenteils nach der sog. Säuerungsmethode (d. h. Behandeln des Erdwachses mit konz. Schwefelsäure) gewonnen wird, während die sogen. Filtrationsmethode (Anwendung entfärbender Stoffe mit nachfolgender Filtration) sich in der Praxis nicht behaupten konnte; bedauerlich ist, daß bei dem Säureverfahren 20% eines hochwertigen Produktes zerstört werden müssen, um 80% reines Material zu gewinnen. Die Arbeitsweise in den verschiedenen Stadien (Vorschmelzen, Säuren, Entfärben, Filtrieren, Vergießen etc.) wird eingehend und an Hand zahlreicher Abbildungen geschildert. Weiterhin folgt die Verwertung der Preßrückstände durch Anwendung geeigneter Lösungsmittel, wie solche zuerst von Matscheko, dann von Sarg durchgeführt wurde; die in Betracht kommenden Lösungsmittel, sowie die Extraktionsapparate werden ausführlich besprochen, daran schließt sich das Kapitel über Entfärbungsmittel, sowie über weitere Behandlung des Zeresins (Färben, Schönen, Parfümieren). — In den seltensten Fällen kommt reines Zeresin für sich auf den Markt, meist vermischt mit Paraffin, Carnauba-, Japan- und Montanwachs, Kolophonium, schweren Mineralölen usw.; diesen Hilfsstoffen der Zeresinfabrikation ist der folgende Abschnitt gewidmet. — Die letzten Abschnitte behandeln die Verwendung des Zeresins und die Untersuchungsmethoden, während in einem Anhang einiges über den Bau von Zeresinfabriken und die Kalkulation der Herstellungsspesen mitgeteilt wird. — Die mit großer Sachkenntnis geschriebene Monographie dürfte vielen unserer Leser willkommen und nützlich sein. -s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 243496 vom 8. 1. 1911. Max Müller in Limbach i. Sa. Verfahren zur Herstellung einer Sämischledernachahmung. Bouretteseidene Gewebe oder Gewirke werden zunächst ein- oder doppelseitig gerauht und dann verkocht, wobei ein vollständiges Zusammenfilzen eintritt. Das Verkochen kann gegebenenfalls während des Färbeprozesses geschehen. Nach dem Verkochen kann die Ware in trockenem oder nassem Zustande am besten durch Rauhung gelockert werden. Das Produkt läßt sich für Handschuhe, Gürtel, Putztücher, Decken, Taschen, Schuhe usw. verwenden. K.

D. R.-Patent Nr. 244359 vom 9. 7. 1910. Emile Lapisse in Arcueil, Frankr. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus mit Kautschuk imprägniertem Filz. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Kautschuk imprägniertem Filz, der sich zu Sohlen, Absätzen, Hufeisen usw. vorteilhaft verarbeiten läßt und besteht darin, daß der Filz, sobald er in bekannter Weise mit Kautschuk imprägniert worden ist, zwischen vollen oder perforierten, glatten oder gerieften, gravierten usw. bezw. mit Metallblech belegten Platten oder zwischen Formen oder Walzen einem starken Druck bezw. einer Walzung unterworfen wird. Das nach diesem Verfahren erhaltene Produkt wird dann in bekannter Weise vulkanisiert. Die dem imprägnierten Filz gemäß dem neuen Verfahren zu erteilende Pressung soll nicht nur seine Dicke erheblich vermindern, sondern auch bewirken, daß ein Teil des Kautschuks an die Oberfläche austritt und dort eine dünne Kautschukschicht bildet, ohne daß man das Produkt noch einmal in Kautschuklösung eintauchen müßte. Diese Oberflächenschicht aus Kautschuk macht das Produkt widerstandsfähig gegen Abnutzung und geeignet zur Verarbeitung auf Schuhsohlen usw. K.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

Schweizerisches Patent 53440 vom 15. VII. 1910. — H. Bernstein in Philadelphia. — Verfahren zur Herstellung einer Kupferoxydammoniaklösung bei gewöhnlicher Temperatur. — Es ist bekannt, daß Kupferoxydammoniaklösungen hergestellt werden können, indem man metallisches Kupfer und Ammoniakwasser in einen geschlossenen Behälter bringt und durch die Flüssigkeit während 10—12 Stunden kalte Preßluft aufsteigen läßt. Nach diesem Verfahren war es jedoch nur möglich, ungefähr 2,5% Kupfer in Lösung zu bringen. Eine Verbesserung der in diesem Verfahren erzielten Resultate wurde erreicht, indem man die Temperatur der Flüssigkeit unter 5° C. hielt. Steigt nämlich die Temperatur höher als 5° C., so wird Kupferhydroxyd ausgeschieden, wodurch der Gehalt der Lösung an Kupferoxyd und deren Lösekraft für Zellulose vermindert und in gewissen Fällen sogar ganz aufgehoben wird. Hierzu kommt noch, daß diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht haltbar ist und daher immer unter 5° C. gekühlt sein muß. Diese Kühlung ist mit erheblichen Kosten verbunden; außerdem ist eine Temperatur von bloß 5° C. ungesund für die Arbeiter. Durch das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur eine Kupferoxydammoniaklösung herzustellen, die einen höheren Gehalt an Kupfer als 2,5% besitzt. Es gelingt, 5% und mehr Kupfer in Lösung zu bringen und ohne Anwendung von niedriger Temperatur in Lösung zu erhalten. Die Lösungskraft der erhältlichen Kupferoxydammoniaklösung für Zellulose ist eine ganz bedeutende. Das Verfahren beruht darauf, daß man Ammoniakwasser, welches Melasse enthält, in einen mit Kupfer, z. B. in Gestalt von Streifen, Spänen usw. beschickten Behälter bringt und in diesem ein Gasgemisch, das freien Sauerstoff enthält, aufsteigen läßt. Dieses Gasgemisch kann z. B. Preßluft sein. Man setzt z. B. zu starkem, 20%igem Ammoniakwasser Melasse hinzu, und zwar ungefähr 2% gerechnet von der ganzen Flüssigkeitsmenge. Diese Lösung wird dann durch einen Zusatz von Ammoniakwasser bis zu einem Ammoniakgehalt von 14 bis 18% verdünnt. Man bringt nun die Flüssigkeit in einen mit Kupferspänen beschickten Kessel, und läßt durch die Flüssigkeit Preßluft aufsteigen. Nach 6—8 Stunden hat sich einer bei gewöhnlicher Temperatur beständige Kupferoxydammoniaklösung von 5% Kupfergehalt gebildet. Mit einer solchen Lösung kann man nun einen hohen Gehalt an Zellulose, etwa 8%, auflösen, die erhaltene Zelluloselösung ist sehr beständig und besitzt eine große Spinnfähigkeit. Die Melasse verhindert die Kristallisation der in der Lösung enthaltenen Verbindungen. S.

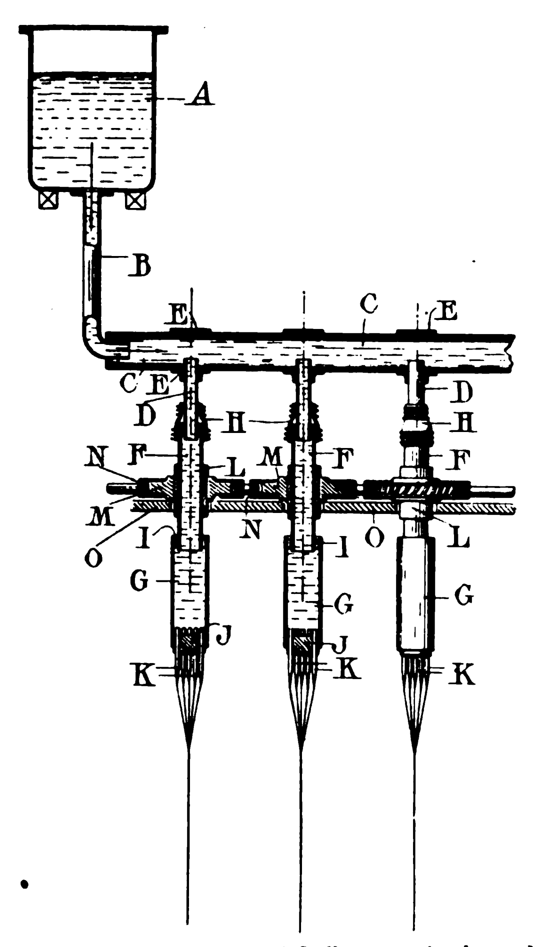
Oesterreichisches Patent 51799. — Dr. G. Guadagni in Verzolo b. Pavia. — Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. — Bei dem Verfahren wird die bekannte Tatsache benutzt, daß die Auflösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak durch Temperaturerniedrigung begünstigt wird. Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt: Die mehrmals gewaschene, mit Wasser getränkte Zellulose wird über dem Kupferoxydammoniak gelagert. Die Lösung enthält zweckmäßig ungelöstes Kupferhydroxyd, dessen Gegenwart bekanntlich die Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak erheblich erhöht. Durch die Lösung wird Luft geblasen, die ihr einen Teil ihres Ammoniaks in Gasform entzieht. Der mit Ammoniakgas beladene Luftstrom dringt nun in die oberhalb der Lösung liegende feuchte Zellulose ein und sättigt das dieser anhängende Wasser mit Ammoniak. Die von Ammoniak befreite Luft entweicht aus dem Behälter. Durch die Entwicklung von Ammoniak aus der Lösung wird diese einer Abkühlung unterworfen, die bekanntlich zum guten Verlauf der Reaktion erforderlich ist. Das Durchlüften der Zellulose und das teilweise Verdampfen des ihr anhaftenden Ammoniaks bewirkt eine Abkühlung auch der Zellulose, die ihre spätere Auflösung erheblich beschleunigt. Die Durchdringung der Zellulose mit Ammoniak vor ihrer Umsetzung mit Kupferhydroxyd bringt ferner, wie bekannt, den günstigen Effekt mit sich, die Reaktionsdauer stark zu vermindern und eine höhere Ausbeute zu bewirken. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Vorrichtung besteht aus einem Behälter, der in seiner unteren Hälfte mit einer Rührvorrichtung versehen ist, am Boden eine Luftzuführung und am Deckel eine Luftabführung trägt. In halber Höhe des Behälters ist ein von außen kippbarer, zweckmäßig gelochter Boden angeordnet, auf den die feuchte Zellulose gelegt wird. Darauf wird ein Luftstrom durch die im Behälter befindliche Zellulose geblasen, der nun mit Ammoniak beladen, die Zellulose durchdringt, mit Ammoniak sättigt und abkühlt, um dann durch das Luftabführungsrohr im Deckel zu entweichen. Die so vorbehandelte Zellulose wird dann durch Kippen des gelochten Bodens in den Behälter für die Kupferlösung fallen gelassen, wo sie mit der Lösung innig durchgerührt wird. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-P. 244375 vom 19. XI. 1910. — Dr. E. Elsässer in Langerfeld, Westf.: Spinnmaschine für künstliche Fäden, bei der die Fäden nach Durchlaufen des Fällbades in Kreuzwicklung auf einen Haspel auflaufen. — Beim Spinnen künstlicher Fäden macht sich die Schwierigkeit geltend, daß der bei Beginn des Spinnens oder bei Fadenbruch aufgelegte Fadenanfang leicht wieder von der Spule abgleitet. Die Erfindung beseitigt diesen Uebelstand dadurch, daß die Fäden mehrerer nebeneinanderliegender Spinnvorrichtungen auf einen gemeinsamen, zweckmäßig zusammenklappbaren, in die Fäll- oder Behandlungsflüssigkeit eintauchenden Haspel nebeneinander in Kreuzwicklung auflaufen, der sodann als Ganzes weiterbehandelt wird. Bei einem solchen großen, gemeinsamen, in die Flüssigkeit eintauchenden Haspel mit Kreuzwicklung kann man die Anfänge sämtlicher Fäden der nebeneinander angeordneten Spinndüsen mit einem Male auf die Mitte des Haspels auflegen, wo sie wegen ihrer großen Masse fest haften. Die Verteilung der Fäden auf die einzelnen Stellen des Haspels, wo sie sich aufwickeln sollen, erfolgt dann selbsttätig durch den Zug und die Kreuzwickelbewegung des Haspels. S.

Französisches Patent 434869. G. Cahen: Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide ohne Druck an freier Luft. Die zu verspinnende Flüssigkeit befindet sich in dem Behälter *A*, von wo sie durch das Rohr *B* dem wagerechten Rohr *C* zufließt. *C* hat





an seinem unteren Teil eine Anzahl Oeffnungen, in denen Röhren *D* stecken, die sich um ihre Achse drehen lassen und durch die Filzdichtungen *E* gegen *C* abgedichtet sind. Die Röhren *D* münden in größere Röhren *F* und diese in Röhren *G*. Dichtungen *H* und *I* sorgen für den nötigen Abschluß. Die Röhren *G* sind unten durch Stopfen *J* abgeschlossen, die die Spinndüsen *K* tragen. Die Zahl dieser Spinndüsen richtet sich nach der Zahl der Einzelfäden, die man erzeugen will. Die Röhren *F* sind von den Fassungen *L* umgeben, um die sich Zahnräder *M* legen, welche ihre Bewegung von einer Schraube ohne Ende *N* erhalten. Dadurch drehen sich die Röhren *D, F, G* gleichmäßig um ihre Achse. Natürlich könnte auch jede Fassung *L* für sich angetrieben werden. Die Platte *O* trägt das ganze System. Die aus den Spinndüsen austretenden Fäden erstarren sofort, vereinigen sich in einer bestimmten Entfernung von den Düsen und werden je nach der Drehung der Röhren *D, F, G* mehr oder weniger stark gezwirnt. Nach der Denitrierung sind die Fäden gebrauchsfertig. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 244470 vom 10. 3. 1911. William Marshall Callender in Beaureregard (Guernsey). Verfahren zur Herstellung von Gummifermenten aus dem Milchsaft von Gummipflanzen. Der Milchsaft wird der Einwirkung eines proteolytischen Fermentes unterworfen, das in neutraler oder schwach alkalischer Lösung wirksam ist. Zuerst versetzt man den Milchsaft mit dem Ferment (Bromelin) und behandelt ihn dann mit Luft oder Sauerstoff, filtriert den gefällten Gummi ab und fällt aus dem Filtrat das Gummiferment (durch Alkohol) aus. Zweckmäßig wird der frisch abgezogene Milchsaft sofort mit sterilisiertem Wasser versetzt. Der Milchsaft, der nicht sofort behandelt werden kann, wird nach Zusatz eines geeigneten Schutzmittels (Natriumarsenit) vor jeder Berührung mit Luft (in einem Vakuum) geschützt. K.

D. R.-Patent Nr. 244712 vom 1. 6. 1911. Henry Pierre Charles Georges Debauge in Paris. Verfahren zum Reinigen von Kautschuk. Die zu reinigende Kautschuklösung und das reine Lösungsmittel werden dialysiert, indem man sie von beiden Seiten durch eine halbdurchlässige Membrane (über Rahmen gespannte und zwischen zwei Lagen von Kattun oder Drahtgewebe angeordnete Kautschukblätter) zirkulieren läßt, die den Schwefel, die Harze und sonstigen Verunreinigungen der zu reinigenden Lösung hindurchläßt, den Kautschuk aber in der letzteren zurückhält. Zweckmäßig verwendet man eine Vorrichtung, die gekennzeichnet ist durch mit Kautschukmembranen, Asbestpappe oder einem anderen porösen Stoff versehene, doppelseitig belegte Platten oder Rahmen, zwischen deren Membranen die zu reinigende Flüssigkeit hindurchfließt, während das reine Lösungsmittel in umgekehrter Richtung die Zwischenräume zwischen den einzelnen Platten oder Rahmen durchströmt. Auch können die durch den Kautschuk oder eine andere kolloidale Substanz zu erfüllenden porösen Membranen als zwischen zwei Kammern angeordnete Röhren ausgebildet sein, welche die zu reinigende Lösung durchströmt, während das reine Lösungsmittel die porösen Röhren umspült. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52760. Compagnie Internationale du Caoutschouc de l'Archipel in Paris. Verfahren und Vorrichtung zum Extrahieren der Harze aus Kautschuk. Man führt den Kautschuk mit einem Lösungsmittel in gelatinöse Form über und extrahiert die Harze mit einem Harzlösungsmittel. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 51770. Anthony Reutherus van der Burg in Schiedam (Amsterdam). Verfahren zur Herstellung eines Gummiersatzstoffes. Ein Gemisch von Holzöl mit Fichtenharzöl wird einer Temperatur von etwa 260° C. bis zur Umwandlung in eine plastische Masse ausgesetzt. Der neue Stoff ist elastisch und federnd, und wird weder durch starke Kälte noch durch Temperaturen bis zu 200° nachteilig beeinflußt. Sollen Gegenstände aus dieser Masse hergestellt werden, so erhitzt man das Gemisch in entsprechenden Formen und läßt es darin abkühlen. K.

Britisches Patent Nr. 19853/1910. Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Lea (Essex). Dehnbare, leimartige Masse. Man kocht Gummitorf, Pflanzensamen (Leinsamen) oder Pflanzenteile von Holz- oder Zellulosebeschaffenheit in einer Kalk- oder Alkalilösung, der Petroleum zugesetzt wurde, und Schwefel oder schwefelhaltigen Substanzen (Kaliumsulfat) oder Kasein. K.

Britisches Patent Nr. 27283/1910. Sigmund de Medveczky in Ofen-Pest. Herstellung von Kollodium oder einer Zelluloidmasse. Man kocht frisches Zelloidin in einer konzentrierten Silikatlösung, bis das Zelloidin in der größtmöglichen Menge in Lösung gegangen und die Lösung viskos geworden ist. Z. B. kocht man in der Lösung Quarzpulver und Harze (Kopalgummi oder Kauri). K.

Britisches Patent Nr. 29075/1910. James Wallis Cox in London. Herstellung von Horn oder ähnlichen Substanzen. Fein verteiltes Rohhorn (mehl) wird mit einem Bindemittel (Blut) in der Hitze und unter Druck behandelt und dann das Wasser ausgepreßt, worauf man von neuem unter Druck erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 14809 (Zusatz zu Patent Nr. 43035). Léon-Louis-Theodore Labbé. Verfahren zur Herstellung von unentflammbarem Zelluloid. Man fügt zu den sehr fein zerteilten Albuminoiden (z. B. Gelatine) die Lösungsmittel und sonst erforderlichen Zusatzstoffe in den geringstmöglichen Mengen, um so nur ein getränktes Pulver zu erhalten, das man in Formen bringt und preßt. K.

Französisches Patent Nr. 434052. Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co., Aktiengesellschaft. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Pech. Man schmilzt Pech im Gemisch mit mineralischen und vegetabilischen, pulverisierten Füllstoffen. K.

Französisches Patent Nr. 434104. Jaques-Edwin Brandenberger. Endloses Zellulosehäutchen. Man läßt eine Zellulosenatriumxanthogenatlösung in einen Trichter einlaufen, koaguliert sie bei Austritt durch Behandlung mit Ammoniaksalzlösungen auf beiden Seiten des sich bildenden Bandes, wodurch das Band fest wird. Darauf wird es über Rollen laufen gelassen, dabei mit einer konzentrierten Kochsalzlösung zwecks Reinigung behandelt, worauf man es nach Einwirkung von Mineralsäure in kaltem und warmem Wasser wäscht. K.

Französisches Patent Nr. 434215. Rauhgummi-Verwertungs-Gesellschaft m. b. H. Herstellung von Rauhgummi. Feuerstein wird in Körnerform mit Gummi gemischt und vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 434523. Roger Desouches, Alexandre Riasse und Albert Duron. Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von künstlichem Kautschuk oder dgl. Einem Gemisch von Leim oder Gelatine und Glyzerin wird Holzmehl oder dgl. inkorporiert. K.

Französisches Patent Nr. 434587. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Massen. Man erhitzt Isopren oder seine Homologen mit organischen oder anorganischen Säuren oder sauer reagierenden Substanzen oder mit Schwefel, und zwar in so geringen Mengen, daß sie nur als Fördermittel für die Polymerisation wirken. K.

Französisches Patent Nr. 434727. The Moore Architectural and Engineering Company. Regenerierungsverfahren von (Alt-)Kautschuk. Man unterwirft den Altkautschuk der Einwirkung einer kaustisches Alkali und Eisenoxydhydrat enthaltenden Lösung und hierauf von Wechselstrom. K.

Französisches Patent Nr. 434989. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kautschukartiger Substanzen. Erythren, seine Homologen und Analogen werden der Einwirkung von Metallen der Alkali- oder Erdalkaligruppe, Gemischen oder Legierungen beider oder deren Amalgamen unterworfen. K.

Französisches Patent Nr. 435076. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. Erythren, seine Homologen und Analogen werden der Ein-

wirkung organischer Substanzen wie Stärke, Eiweiß, Harnstoff, Glyzerin usw. unterworfen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1015156. Arthur Eichengrün in Berlin. Verfahren zur Herstellung einer dem Zelluloid ähnlichen, plastischen Masse. Man läßt ein erhitztes Gemisch eines Alkohols und eines aromatischen Kohlenwasserstoffs auf Zelluloseazetat in Gegenwart von Kampfer oder Kampferersatzmitteln in solchen Mengeverhältnissen einwirken, daß homogene Massen hervorgebracht werden. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutsche Zelluloid-Fabrik, Leipzig. Bilanz per 31. Oktober 1911. — Die Gesellschaft arbeitet mit Mk. 1250000 Aktienkapital und Mk. 855000 Obligationen; außerdem mit Mk. 1150000 Reserven und Mk. 150000 Delkredere- und Dispositionsfondskonto; Areal und Gebäude stehen mit Mk. 817000, Maschinen und Transmissionen mit Mk. 543000 zu Buch, während die übrigen Anlagen abgeschrieben sind. Der Reingewinn 1910/1 beträgt Mk. 491000. — Den Vorstand der Firma bilden die Herren E. Bieler und Dr. Rich. Müller.

Bayerische Zelluloidwarenfabrik vorm. Albert Wacker, A.-G., in Nürnberg. Bilanz per 31. Dezember 1911. — Die Gesellschaft arbeitet mit Mk. 1400000 Aktienkapital und Mk. 323000 Reservefonds. — Die Immobilien stehen mit Mk. 926000, die Maschinen mit Mk. 290,400, die elektrische Anlage mit Mk. 15000, die Fabrikeinrichtung mit Mk. 121000 zu Buch. Der Reingewinn im Jahre 1911 betrug Mk. 234300, woraus 12% Dividende den Aktionären zufließen. — Die maßgebendsten Fabrikationsgegenstände sind: Spielsachen, Puppen, Spiegel, Bürsten, Toilettegegenstände und Reklameartikel; Vorstand der Gesellschaft sind die Herren Ch. Weidinger und F. Kiesewetter; die Fabrik beschäftigt 51 Beamte und ca. 525 Arbeiter und Arbeiterinnen.

Deutsche Linoleum- und Wachstuch-Compagnie, Neukölln & Eberswalde. Die Gesellschaft erzielte in 1911 einschließlich 161349 Mk. (i. V. 9223 Mk.) Vortrag einen Reingewinn von 704581 Mark (538121 Mk.), woraus bei als reichlich bezeichneten Abschreibungen die Ausschüttung einer Dividende von 10% (8%) und die Erhöhung des Vortrages auf 198295 Mk. vorgeschlagen wird. Zur Verstärkung der Betriebsmittel soll der Generalversammlung gleichzeitig eine Erhöhung des Aktienkapitals um 500000 Mk. auf 4500000 Mk. in Vorschlag gebracht werden.

Berlin. Eine neue Gesellschaft mit beschränkter Haftung ist ins Handelsregister eingetragen worden unter der Firma Textilose-Werk Fleißen G. m. b. H. Gegenstand des Unternehmens ist der Erwerb von Patenten und Lizenzen, sowie der Bau und Betrieb von Fabriken zur Herstellung von Papiergarnen und aus solchen hergestellten Fabrikaten und ähnlicher Produkte, sowie der Handel mit eigenen und fremden Waren. Die Gesellschaft ist berechtigt, sich bei anderen gleichartigen Unternehmungen zu beteiligen. Das Stammkapital beträgt 1275000 Mk. Geschäftsführer sind die Herren Richard Gravenstein, Oekonomierat in Berlin, Theod. Götzelmann, Kaufmann in Wien. Als Sacheinlage auf das Stammkapital wird in die Gesellschaft eingebracht von der Gesellschafterin, der zu Berlin ansässigen Firma „Textilose Gesellschaft mit beschränkter Haftung", die von Claviez zu Adorf in V. erworbene Lizenzberechtigung für die ihm erteilten österreichischen Patente Nr. 42224 und 42919 und ungarisches Patent Nr. 47438 bis zu einer jährlichen Erzeugung von 2000000 kg Gewebe, sowie die Einräumung des Mitbenutzungsrechts der geschützten Namen „Textilose" und „Xylolin". Der Geldwert dieser Einlage wird auf 510000 Mk. festgesetzt. Dieser Betrag wird der genannten Gesellschafterin auf ihre Stammanlage angerechnet.

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A-G. Elberfeld. Der Geschäftsbericht für 1911 erwähnt den Erwerb der Donnersmarckschen Kunstseidewerke in Sydowsaue, die nach dem Viskose-Verfahren arbeitet. Der ziffernmäßig nicht genannte Kaufpreis sei bezahlt mit Ausnahme eines erst im Mai 1912 fälligen Restbetrages, der unter den Kreditoren verbucht wurde. Die österreichisch-ungarischen und die englischen Viskosepatente gingen käuflich an die Tochtergesellschaften der betreffenden Länder über, die ebenfalls die Viskose-Fabrikation einrichten. Der Gegenwert von Mk. 557097 wurde auf Patentkonto verrechnet, das indes durch Abschreibung des gleichen Betrages wieder auf Mk. 1 abgebucht wurde. Die Herstellung der Viskose-Seide sei inzwischen mit gutem Erfolg aufgenommen und habe zu Verständigungen mit den das gleiche Gebiet im Auslande bearbeitenden Fabriken geführt. Ein Bestandteil des Kaufgeschäftes der Viskose-Patente bildet die Beteiligung an der mit dem Fürsten Donnersmarck gegründeten Internationalen Zelluloseester G. m. b. H., deren Geschäftsteile auf Effektenkonto verbucht wurden. Die Mode sei im abgelaufenen Jahre in einzelnen Absatzgebieten kunstseidenen Fabrikaten zeitweise abhold gewesen; auch konnten die Verkaufspreise nicht auf vorjähriger Höhe gehalten werden. Demgegenüber kamen der Gesellschaft Fabrikationsersparnisse zu gute. Gegenüber einem Fabrikationsbetrag von Mk. 7744 580 (i. V. 7511285), wozu Mk. 156052 Effektengewinn (134272) und Mk. 408155 (Mk. 244226) Vortrag treten, erforderten die Unkosten Mk. 3858695 (Mk. 3863382). Zu Abschreibungen werden Mk. 1430569 (Mk. 743815) verwandt, dabei, abgesehen von dem vorerwähnten Patentkonto, auf Fabrikationsanlagen Mobilien und Utensilien 100%, auf Grundstücke wieder 5% abgeschrieben. Aus den Mk. 3056054 (Mk. 3325237) Reingewinn werden, wie schon gemeldet, wieder 36% Dividende verteilt. Tantièmen und Gratifikationen erforderten Mk. 555877 (Mk. 567082), wobei der Vortrag wieder auf Mk. 650277 anwächst. Ueber die Ergebnisse der Tochterunternehmungen macht der Bericht keine Angaben. In der Bilanz erscheinen Grundstücke und Gebäude mit Mk. 3.10 Mill. (3.19). Die laufenden Verbindlichkeiten haben sich von Mk. 0.64 Mill. auf Mk. 1.62 Mill. erhöht. Demgegenüber wird ein Bankguthaben von Mk. 2.54 Mill. (1.97 Mill.) verzeichnet. Das Effektenkonto ist ohne Spezialisierung mit M. 3.86 (3.24) Mill. aufgeführt, die Rohmaterialien sind mit Mk. 0.64 (0.69) Mill., Fabrikations- und Warenkonto mit Mk. 0.56 (1.56) Mill. bewertet und bei Debitoren standen Mk. 3.78 (2.54) Mill. aus. An Reserven werden einschl. Mk. 0.25 Mill., Delkredere Mk. 4.87 Mill. verzeichnet bei Mk. 5 Mill. Grundkapital. In das neue Jahr nahm die Gesellschaft einen auf Monate hinaus volle Beschäftigung sichernden Auftragsbestand hinüber.

Die Kunstseidenfabrik in Obourg verdiente im Jahre 1911 rein 1097064 Fr. gegen 815513 Fr. im Vorjahre. Die Aktien erhalten eine Dividende von 35 Fr. gegen 15 Fr. im Vorjahre. Die Gründeranteile, welche im Vorjahre leer ausgingen, erhalten diesmal 20 Fr. Dividende.

Vereinigte Kunstseidefabriken Akt.-Ges. Kelsterbach. Das Jahr 1911 hat der Gesellschaft neue schwere Verluste gebracht. Zwar habe sich der Absatz — ziffermäßige Angaben fehlen — wieder gehoben, doch standen die Verkaufspreise unter starkem Druck und konnten laut Bericht erst in der zweiten Jahreshälfte bescheiden aufgebessert werden. Dazu erfuhren die Rohstoffe eine sich schwer fühlbar machende Preissteigerung, besonders die teuersten, Alkohol und Aether; dabei konnte die ausländische Konkurrenz fortgesetzt mit sehr billigen Alkoholpreisen arbeiten. Der Warengewinn stieg nach dem vorjährigen Rückgang von Mk. 2.02 Mill. wieder um Mk. 0,41 Mill., steht also mit absolut Mk. 1.57 Mill. noch weiter hinter dem Niveau der früheren Jahre. Die Ausgaben zeigen nach unserer Zusammenstellung zum Teil Reduktionen, die aber nicht ausschlaggebend ins Gewicht fallen, die Generalunkosten sind sogar erhöht. Dagegen sind die Abschreibungen um Mk. 119000 niedriger, was in der Hauptsache darauf zurückzuführen ist, daß vom Konto „Verfahren" diesmal Mk. 20847, im Vorjahre aber Mk. 111470 abgebucht wurden. Das Konto erscheint nunmehr noch mit Mk. 187631 belastet. Es ergibt sich, wie schon mitgeteilt, der neue hohe Verlust von Mk. 791804; seine Deckung absorbiert — wenn dieser Weg des bilanzmäßigen Ausgleichs gewählt wird — die Extrareserve von Mk. 638000 völlig, darüber hinaus wird die Kapitalreserve auf künftig Mk. 234518 reduziert, so daß sie nur mehr etwa 6½ pCt. des Aktienkapitals beträgt und im Hinblick auf das Risiko der Fabrikation aus künftigen etwaigen Ueberschüssen schneller Ergänzung bedarf. Ueberhaupt wird die Gesellschaft, nachdem durch die Verluste der beiden letzten Jahre die Reserven um nunmehr Mk. 2157569 geschwächt worden sind, zunächst auf die Konsolidierung des Unternehmens hinzuarbeiten haben. Die Delkredererdeserve ist von Mk. 14449 auf Mk. 7834 vermindert.

(in Mark)	1906	1907	1908	1909	1910	1911
Aktienkapital	3,65 Mill.	3,65 Mill.	3,65 Mill.	3,65 Mill.	3,65 Mill.	3,65 Mill.
Vortrag	35,625	25,518	49,781	34,144	88,620	—
Warengewinn	2,852,615	2,880,004	3,039,564	3,183,555	1,162,114	1,573,147
Soc. Zah g. Italiana	—	—		—	—	—
Brenn- u. Betriebsm. Betriebskraft	324,250	356,548	429,092	414,882	340,684	255,945
Salär und Löhne	980,465	1,068,493	1,280,922	1,357,945	1,333,267	1,241,769
Reparaturen und Anschaffungen	59,460	70,517	84,041	105,063	99,307	88,836
Prov. und Prämien	155,395	155,135	223,556	196,612	154,869	152,991
Generalunkostenk.	340,477	399,307	350,748	325,030	345,271	401,094
Abschreibungen	156,719	151,713	145,703	147,210	343,099	224,317
Reingewinn	8,835,835	678,291	525,502	636,810	—	—
do. inklus. Vortrag	871,462	703,809	575,283	670,954	—	—
Jahresverlust	—	—	—	—	1,454,385	791,804
do. inklus. Vortrag	—	—	—	—	1,365,765	791,804
Extrareserve	—	—	—	—	—	—
Delkrederekonto	—	—	10,000	—	—	—
Außerordentl. Abschreibungen	—	—	100,000	225,000	—	—
Tantiemen u. Gratifikationen	135,944	107,778	56,139	55,333	—	—
Wohlfahrtseinrichtungen	10,000	10,000	10,000	10,000	—	—
Dividende	700,000	536,250	365,000	292,000	—	—
In Prozenten	20	15	10	8	—	—
Vortrag	25,518	49,781	34,144	88,620	—	—

Ueber interne Geschäftsvorgänge im abgelaufenen Jahre macht die Gesellschaft unter anderem folgende Mitteilungen:

Die unter dem Namen „Lunaseide" neu aufgenommene Fabrikation der Viskosespinnerei entwickelte sich recht gut. Die Fürst Guido Donnersmarckschen Kunstseide- und Azetatwerke in Sydowsaue glaubte indes in dem Verfahren der Kelsterbacher Gesellschaft eine Verletzung ihrer Patente erblicken zu müssen und erhob Patentverletzungsklage. Die erste Instanz entschied gegen Kelstersbach. Es wurde sofort Berufung eingelegt. In der Zwischenzeit aber war die Gesellschaft gezwungen, in der Kelsterbacher und in der Bobinger Fabrik, in der die Viskosespinnerei ebenfalls schon aufgenommen worden war, mit der gewinnbringenden Fabrikation aufzuhören und sich darauf zu beschränken, nach neuen Methoden für die Spinnerei der Viskoseseide zu suchen, die außerhalb des gerichtlichen Fabrikationsverbotes lagen. Erst im November gelangte die Berufung vor dem Kammergericht zu einer für Kelstersbach obsiegenden Entscheidung. Der schwere Verlust für 1911 aber zeige, wieweit durch die erstinstanzliche Entscheidung die Gesellschaft geschädigt worden war. Der neue bedeutende Verlust sei die Folge. Der Antragsteller sei der Gesellschaft für den Schaden haftpflichtig. Es wurden die entsprechenden Schadenersatzklagen eingereicht. Dem Ausgang der zurzeit schwebenden Prozesse dürfe die Gesellschaft mit Ruhe entgegensehen.

Die Abteilung Kunstleder sei durch die Aufnahme weiterer neuer Qualitäten ausgedehnt worden, die eine bessere Ausbeutung dieses Zweiges der Fabrikation ermöglichten. Wegen des Verkaufs des stillgelegten Glattbrugger Werkes würden Unterhandlungen geführt.

Inwieweit die Schadenersatzklagen der Gesellschaft einen Ersatz der erlittenen Verluste bringen können, ergibt sich aus dem Jahresberichte nicht. Derartige Prozesse sind erfahrungsgemäß schwierig und langwierig, so daß die Aktionäre ihre Hoffnungen wohl nicht zu hoch spannen sollten. Die Bilanz präsentiert sich folgendermaßen: Neben Mk. 3.65 Mill. (wie i. V.) Aktienkapital sind zwar die Kreditoren von Mk. 1.39 Mill. auf Mk. 0.69 Mill. reduziert, wie auch die Debitoren von Mk. 2,03 Mill. auf Mk. 1.44 Mill. vermindert werden konnten (im Vorjahre war das Debitorenkonto durch Verkäufe mit langen Valuten stark belastet gewesen), indessen besteht noch die gegen Sicherungshypothek aufgenommene Bankschuld von Mk. 1.50 Mill. (wie i. V.). Bewertet sind unter den Aktiven die Immobilien mit Mk. 1.61 Mill. (Mk. 1.65 Mill.), Maschinen und Geräte nach Mk. 100383 nicht in die Abschreibung einbezogenen Zugängen mit Mk. 1.77 Mill. (Mk. 1.82 Mill.), die Warenbestände reduziert auf Mk. 0.98 Mill. (Mk. 1.71 Mill.). Die Patente stehen mit Mk. 1 (wie i. V.), die Verfahren, wie schon erwähnt, mit Mk. 0.19 Mill. (Mark 0.21 Mill.) zu Buch. An Kassa und Wechseln waren Mk, 43.858 (Mk. 111054) vorhanden. Die Aussichten sieht die Verwaltung als „nicht ungünstig" an. Zur Zeit sei die Gesellschaft sehr reichlich mit Aufträgen versehen. Die Gewinne, die in der Nitrozelluloseseidefabrikation erzielt werden können, seien allerdings lediglich von den Preisen des Spiritusmarktes abhängig. Sollten diese noch eine weitere Erhöhung erfahren, so werde sich für die Gesellschaft die Notwendigkeit ergeben, die Nitrozellulose-Abteilung gänzlich auf die Fabrikation der Viskoseseide umzuändern. Dies umsomehr, als speziell die Nachfrage nach der „Lunaseide" ganz enorm sei und diese Fabrikation, die zur Zeit mit allen Kräften weiter ausgebaut werde, einen guten Verdienst in Aussicht nehmen lasse. (Frankf. Ztg.)

Erhöhung der Spirituspreise. Die Spirituszentrale hat entsprechend der kürzlichen Ankündigung nunmehr ihre Preise erhöht. Die Erhöhung geschieht mit Rücksicht auf die angekündigte Abschaffung der Liebesgabe und auf die völlig ungenügende Spirituserzeugung. Um die Produktion der Brenner anzuregen, ist der Abschlagspreis an die Brenner von 46 Mk. um 4 Mk. auf 50 Mk. mit Wirkung vom 25. März ab und der Verkaufspreis für Spiritus um 8 Mk. erhöht worden mit Ausnahme desjenigen für Brennspiritus. Da der gegenwärtige Preis 61.50 Mk. beträgt, wird also der Verkaufspreis auf 69.50 Mk. erhöht.

Die Rohzelluloidfabrik **L'Oyonnite** in Paris hat in letzter Zeit durch Brandschäden, sowie einen Raubanfall, bei dem Fr. 150000 erbeutet wurden, größere Verluste erlitten und nimmt eine Million Francs neues Kapital auf, wodurch sich das Gesellschaftskapital von 3 auf 4 Millionen Francs erhöht. Infolge Veränderung in der Leitung hofft man für die Folge bessere Resultate zu erzielen.

Die **Fabrique de Soie artificielle de Tubize** in Belgien hat im abgelaufenen Jahr ihr Aktienkapital von nominell 1.3 Millionen auf 2 Millionen Fr. erhöht; von den neuen Aktien wurden nominell 125000 Fr. zur Beteiligung an dem Werk in Sarvar verwandt, während restliche 575000 Fr., nominell à Fr. 50.—, zum Kurse von 340 ausgegeben wurden, wobei sich ein Buchgewinn von Fr. 3335000 ergab, der zu Amortisationen verwendet wurde; infolgedessen stehen jetzt sämtliche Anlagen in Tubize nur noch mit Fr. 1.— zu Buch. — Der Reingewinn der Fabrik Tubize im abgelaufenen Jahr war etwas geringer infolge des Sinkens der Verkaufspreise; derselbe betrug 2101868 Fr. und gestattet die Verteilung einer Dividende von 27,50 Fr. pro 1/10 Vorzugsaktie und 25 Fr. pro 1/10 gewöhnliche Aktie. An die Aktionäre werden zusammen 1500000 Fr. ausgeschüttet, an Tantiemen 340318 Fr. gezahlt, dem Fürsorgefonds 100000 Fr. zugewiesen und für fiskalische Lasten und Gratifikationen 161551 Fr. aufgewandt. Im Laufe des Jahres 1911 übernahm Tubize die Kunstseidefabrik von Sarvar in Ungarn und gründete zum Betrieb derselben eine besondere ungarische Gesellschaft unter dem Namen Fabrique de soie artificielle de Sarvar mit einem Kapital von 2 Mill. K., das in den Händen der belgischen Gesellschaft ist. Dieses Unternehmen erbrachte während des ersten Geschäftsjahres von 6½ Monaten einen Reingewinn von 300000 Fr., welcher zu dem vorerwähnten hinzutritt. Wie der Verwaltungsbericht noch bemerkt, wurde die Kunstseidefabrik von Tomaszow (Rußland), bei der Tubize stark interessiert ist, mit Erfolg in Betrieb gesetzt und verspricht, bei lebhafter Nachfrage befriedigende Ergebnisse zu liefern.

Zur Frage der Ausfuhr von russischem Kasein nach Deutschland. In der letzten Zeit tritt als Kaseinlieferant für Deutschland neben Rußland auch Dänemark auf (zu billigen Preisen), wobei es aber nicht ausgeschlossen ist, daß ein Teil des dänischen Kaseins sibirischer Herkunft ist und auf dem Umweg über Dänemark und einiger Verarbeitung, nach Deutschland als dänisches Kasein wandert. Nach Ansicht der betreffenden Händler müßten die russischen Kaseinproduzenten sehr an der Vervollkommnung ihrer Erzeugnisse arbeiten, da vielfach Klagen geführt werden, daß das russische Kasein in seinen Eigenschaften und Qualitäten jenem der anderen konkurrierenden Länder nahestehe und es besteht die Gefahr, daß eine Herabsetzung der Preise für russisches Kasein die Folge sein wird. Solange die Ausfuhr eine geringe ist wie jetzt, läßt sich dem noch eher abhelfen. Der jährliche Verbrauch steigt in Deutschland infolge der vielfachen Verwendung für industrielle Zwecke ganz bedeutend und betrug 1909 bereits bei 28.000 mq, davon aus Frankreich allein 21,000 mq. Außer zur Farbenherstellung und der Erzeugung eines sehr haltbaren Tischlerleimes, zur Korkplattenerzeugung aus Abfällen, für Schreibpapier wird es insbesondere immer stärker zur Galalithfabrikation angewandt, die in den letzten Jahren einen großen Aufschwung nahm (zur Produktion von Kämmen, Federhaltern, Stockgriffen etc.). (Rigasche Industrie-Ztg.)

Die **Holzstoffabrikation** befand sich im letzten Jahre in einer ungünstigen Lage. Das Jahr 1911 mit seinen Begleiterscheinungen, der Dürre und Wassernot, hatte in den Holzstoff- und Zellstofffabriken vielfach den Betrieb gehemmt. Die vorhandenen, zumeist recht geringen Mengen Lagerstoff waren schnell verbraucht und die flott beschäftigten Papier- und Pappenfabriken drängten um Lieferungen, die zu den abgeschlossenen Preisen ausgeführt werden mußten, so daß sich selbst kleinere Werke veranlaßt sahen, durch Dampfbetrieb oder Motorkraft die Erzeugung aufrechtzuerhalten, wodurch sehr erhebliche Mehraufwendungen an Betriebskosten erwuchsen, die in keinem Falle in den Preisen für Holz- und Zellstoff zum Ausdruck gebracht werden konnten. Das beste Geschäft in dieser Branche machen zurzeit entschieden die Lieferanten der zur Zellstoffabrikation erforderlichen Rohstoffe, das sind die Waldbesitzer. Die Zellstofffabriken klagen schon lange über die Steigerung der Preise für Fichtenschleifholz. Es ist namentlich für die nächste Zeit, für die nächsten Abschlüsse ganz sicher mit höheren Holzstoffpreisen zu rechnen, denn schon jetzt sind in Rußland, dem Hauptlieferanten von Fichtenschleifholz, die Preise um 7—8 Prozent gestiegen. In den süddeutschen Forsten ist nach den bisherigen Versteigerungen Papierholz im Verhältnis zum Vorjahre sogar um 15—22 Prozent gestiegen. An einen Rückgang der Schleifholzpreise ist gar nicht zu denken wegen des abnormen Bedarfes und der Knappheit des Vorrates an Schleifholz in den heimischen Forsten. Die deutsche Holzproduktion reicht schon längst nicht mehr aus, den Bedarf an Rohstoffen zur Zellstoffproduktion in Deutschland zu decken.

Technische Notizen.

Kobaltsikkative für die Wachstuchfabrikation. Unter den vielen neuen Trockenstoffen, die in der letzten Zeit in den Handel gebracht worden sind, nehmen besonders die Kobaltsikkative das Interesse in Anspruch, da es sich gezeigt hat, daß sie einer weitgehenden Anwendbarkeit fähig und geeignet sind, mancherlei Mängel in der Firnis-, Lack- und Farbenindustrie zu beseitigen. Diese neuen Sikkative dürften nun auch für spezielle Zwecke der Wachstuchfabrikation bedeutungsvoll werden. Bekanntlich werden zum Kochen der Firnisse für Wachstuche borsaures Mangan, in letzter Zeit auch niedergeschlagenes harzsaures Mangan, in Verbindung mit Bleizucker oder leinölsaurem Blei angewendet. Einige Fabriken, besonders Ledertuchfabriken, benutzen an Stelle des borsauren Mangans auch leinölsaures Mangan. Diese Sikkative haben sich für gewöhnliche Zwecke gut bewährt und werden auch dafür ihren Platz in der Fabrikation von dunklen Wachtsuchen behalten, sie zeigen jedoch erhebliche Nachteile für die Herstellung von hellen speziell weissen Wachstuchen; denn oft fällt der Bleimanganfirnis so dunkel aus, daß die damit abgeriebenen weißen Farben gelb- oder rotstichig werden, in fast allen Fällen unter dem Einfluß des Mangans nachdunkeln und so ein allmähliches Braunwerden der weißen Wachstuche bewirken. Um diesen Uebelständen abzuhelfen, empfiehlt die Firma Dr. Wilhelmi in Leipzig nun die Anwendung von Kobaltpräparaten, die blei- und manganfrei sind, Firnisse von ausgezeichneter Trockenfähigkeit liefern, die nach etwa 10—14tägigem Stehen fast wasserhell werden, also kein Beschmutzen weißer Farben verursachen, hart und klebfrei auftrocknen und kein Nachgilben oder Röten zur Folge haben.

Elfenbeinimitation auf Holz. Um Elfenbeinmaserung zu erzielen, kommt es zunächst weniger auf den Lack, als in erster Linie



auf die Art des Lackierens an. Eine Möglichkeit zur Erreichung des gewünschten Zweckes ergibt z. B. folgende Ausführung: Auf dichtem, wenig porösem Holz, das nötigenfalls mit Porenfüller vorbehandelt ist, wird mit sogen. Patinalack von einem geschickten Arbeiter (Holzmaler) mit weichem Haarpinsel (vielleicht mit Finger- oder Fächerpinsel mit mehreren Zinken) eine entsprechende zarte Maserung etwa in der Weise angebracht, daß weiße und schwach gelbliche Streifen nebeneinander herlaufen. Hiermit ist der Untergrund zur Elfenbeinmaserung geschaffen, die um so natürlicher wirkt, je geschickter der ausführende Arbeiter ist. Um den Bürsten den gewünschten Politurglanz zu geben, werden sie später mit einem starken, farblosen Zaponlack überspritzt, was unter Umständen mehrfach zu wiederholen ist. In Amerika soll die eben beschriebene Methode mit recht gutem Erfolg angewendet werden. Die ausländische Holzknopfbranche bringt in neuester Zeit Stücke auf den Markt, die sehr schöne Maserungs- bezw. Marmorierungseffekte zeigen. Sie scheinen in der Art ausgeführt zu sein, daß die matte Seite von Zelluloidbändern mit Patinalacken, wie oben angedeutet, gemasert wurde. Dieses Material benutzt man dann zum Ueberkappen von Holzknöpfen in der Weise, daß die polierte unbehandelte Zelluloidseite nach außen kam, während die lackierte das Holz berührte. Weiß bezw. gelblichweiß gehaltene Muster sehen poliertem Elfenbein nicht unähnlich. Es ist bei entsprechend durchgearbeiteter Technik nicht ausgeschlossen, daß das eben angedeutete Verfahren sich für Bürsten anwenden läßt. (Technische Rundschau.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

22 i. C. 20560. Verfahren zur Herstellung eines Präparates für die Zwecke der Dekatur und Appretur aus Tragesolgummi und stärkehaltigen Stoffen. — P. C. D. Castle in Le Houlme, Frankr. — 3. IV. 11.

75 b. V. 10084. Verfahren zum Einpressen von Verzierungen in Vulkanfiberplatten mittels Kalandern unter Erwärmung der Platten. — Vulcan-Fibre-Import Martin Schmid in Berlin. — 15. V. 11.

75 c. V. 10393 u. 10394. Zerstäubungsapparat. — The De Vilbiß Manufacturing Co. in Toledo, Lucas, Ohio, V. St. — 11. X. 11.

1 a P. 25441. Verfahren und Vorrichtung zum Wiedergewinnen von an festen Körpern anhaftender Trennungsflüssigkeit. — International Haloid Co. in Wilmington. — 2. VIII. 10.

4 f. M. 45698. Verfahren zur Herstellung von Kunstseideglühkörpern unter Zuhilfenahme organischer Basen. — Adolf Müller in Berlin. — 19. IX. 11.

12 o. F. 30372. Verfahren zur Darstellung von 2,3 Dimethylbutadiën (1,3); Zus. zu Pat. 235311. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 11. X. 10.

22 h. L. 32825. Verfahren zur Herstellung einer fett- und öllöslichen trocknenden Masse. — Dr. Isaak Lifschütz in Hamburg. — 31. VII. 11.

39 a. T. 15741. Herstellung von innen gehärteten Spielbällen aus Masse von Leim, Glyzerin und pulverförmigen Stoffen. — J. Traube in Charlottenburg, K. A. Gärtner und K. A. Nestler in Wiesa i. S. — 29. XI. 10.

39 b. P. 23724. Herstellung unlöslicher Massen aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Fritz Pollak in Berlin. — 15. IX. 09.

4 f. W. 37717. Herstellung von Kunstseideglühkörpern unter Fällung des Thors des mit Verbindungen der Leuchterden getränkten Strumpfes als Thorhydroxyd. — Dr. Fritz Wirth in Wilmersdorf-Berlin. — 20. VII. 11.

8 k. B. 61406. Verfahren zum Verfilzen tierischer Fasern. — C. H. Boehringer Sohn in Niederingelheim a. Rh. — 31. XII. 10.

12 r. F. 32897. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Essigsäure, die für gewerbliche Zwecke genügend rein von Teer und Oelen ist. — E. H. French in Smethport, V. St. — 17. VIII. 11.

29 a. L. 32593. Vorrichtung zum gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen von Kunstfäden in einem Arbeitsgange mittels sich drehender, mit einer Spinndüse versehenen Hohlspindel. — C. R. Linkmeyer in Petersdorf i. R. — 16. VI. 11.

39 a. P. 25464. Verfahren zur Herstellung von heißvulkanisiertem Schaum aus Kautschuk, Guttapercha und Balata. — Fritz Pfleumer in Dresden. — 6. VIII. 10.

57 a. T. 16008. Verfahren zum Kühlen des Films in Kinematographen mittels eines gegen den Film im Bildfenster gerichteten Gasstroms. — J. E. Tatham in Sydney. — 1. III. 11.

23 h. T. 15839. Abscheidung von festen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, Ceresin, Ozokerit aus Erdölrückständen und Teeren. — J. Tanne in Rozniatow und G. Oberländer in Berlin. — 4. I. 11.

77 a. G. 35606. Herstellung von Golfbällen mit bei normaler Temperatur weichem oder flüssigem Kern. — Ch. H. Gray in Silvertown, Essex. — 1. XII. 11.

12 q. A. 19781. Herstellung von harzartigen, löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. K. Albert und Dr. L. Berend in Amöneburg. — 29. XI. 10.

12 o. L. 30568. Verfahren zur Darstellung von wässerigen gelatinösen Lösungen azetylierter Zellulose. — Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach. — 9. VII. 10.

Erteilungen.

22 d. 245837. Vorrichtung zum ununterbrochenen Filtrieren, insbesondere von Kollodium und eingedickten Zelluloselösungen. — M. Denis in Mons. — 6. VIII. 10.

22 h. 245634. Herstellung von Bindemitteln für Pigmentfarben, Korkmehl u. dgl., sowie von lackartigen Produkten aus Holzöl. — Rudolf Lender in Neubabelsberg — 4. I. 11.

39 a. 245725. Herstellung von hohlen Gummibällen und anderen Hohlkörpern aus Gummi durch Einsaugen je einer Gummiplatte in jede von zwei einander entsprechenden Formhälften und darauf folgendes Zusammenpressen der letzteren. — Helsingborgs Gummifabriks Aktiebolag in Helsingborg. — 1. II. 10.

39 b. 245640. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk unter Anwendung von Hitze und Druck. — W. H. Hyatt, Finsbury, London, und P. D. Penn, South Croydon, Surrey, Engl. — 25. VI. 09 (27. VI. 08).

39 b. 245726. Herstellung eines Ersatzmittels für Schildpatt, Horn. — Rudolf Rausch in Wien. — 20. XII. 10.

12 o. 246241. Darstellung von Isopren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 22. III. 10.

12 o. 246242. Darstellung von Epichlorhydrin aus Dichlorhydrin. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron in Frankfurt a. M. — 22. XII. 10.

75 c. 246413. Herstelluug reliefartiger Musterungen auf Kunstleder, Geweben etc. — Otto Wawrziniok in Dresden. — 1. IX. 10.

12 o. 246660. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadiën (1,3); Zus. zu Pat. 235311. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 18. II. 10.

29 a. 246481. Spinnspule mit verstellbarem Umfang zur Ausführung des Verfahrens nach D. R.-P. 235325. — Rudolf Pawlikowski in Görlitz. — 10. IX. 10.

29 b. 246651. Verfahren zur Herstellung viskoser Lösungen von Azetylzellulose. — Dr. A. Wohl in Danzig. — 13. III. 10.

39 a. 246653. Maschine zum Waschen von Gummi, Guttapercha, Balata etc. — The British Murac Syndicate Ltd. und M. M. Dessau in London. — 14. XI. 09.

39 b. 246443. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. — Dr. Leon Lilienfeld in Wien. — 11. I. 10.

57 c. 246640. Aus Leisten gebildeter Rahmen oder Haspel zum Trocknen und zur nassen Behandlung von Filmbändern. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 30. VI. 11.

Gebrauchsmuster.

39 b. 504171. Hirschhornimitation aus Blech, Zelluloid, Pappe. u. dgl. — Moritz Herguth in Vohwinkel. — 18. III. 12.

Oesterreich.

Aufgebote.

39 b. A. 9782/10. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G. in Elberfeld. — Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen aus Zelluloseformiaten oder Phosphorformiaten, darin bestehend, daß Zelluloseformiate bezw. Phosphorformiate aus ihrer Lösung und Ameisensäure durch aliphatische Alkohole oder deren Ester oder durch Gemische solcher Körper mit Kohlenwasserstoffen ausgefällt werden und diese Niederschläge nach teilweiser oder gänzlicher Entfernung der eingeschlossenen Säure in der für Zelluloid üblichen Weise mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln zu festen elastischen Körpern verarbeitet werden. 16. XII. 10. (1. XI. 10.)

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Mai 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 9

Die Herstellung von Leim und Gelatine.

Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Halen.
Mit 8 Figuren.

Der als Klebe-, Binde- und Appreturmittel, sowie zur Herstellung plastischer Massen usw. in erheblichen Mengen verwendete Leim besteht bekanntlich im wesentlichen aus dem Glutin und dem Chondrin, zwei Stickstoff enthaltenden organischen Verbindungen. Eine besondere, durch Farb-, Geruch und Geschmacklosigkeit ausgezeichnete und zum Weinschönen, in der Küche und zum Appretieren von Strohhüten verwendete Art des Leimes ist die Gelatine.

Die Rohmaterialien für die Gewinnung des Leimes und der Gelatine sind Häute, Leder, Flechsen, Knochenknorpel, Knochen und Fischabfälle (Schuppen, Schwimmblasen). Die Fabrikation des Leimes aus diesen Stoffen besteht aus den folgenden Operationen. Zuerst werden die Stoffe nach entsprechender Reinigung und Trocknung mit Wasser gekocht, hierauf wird die erhaltene Leimlösung geklärt, in Formen und durch Kühlung zum Erstarren gebracht. Endlich wird die erstarrte Gallerte getrocknet. Falls erforderlich wird der Leim während oder nach seiner Herstellung noch einer Bleichung unterzogen und verwendet man hierzu in erster Linie Luft, Chlor, Knochenkohle oder schweflige Säure.

Zur Herstellung der Gelatine wählt man möglichst reine Knochen oder Hautabfälle und färbt die bis zum Erstarrenlassen fertige Masse zwecks Erzeugung gefärbter Gelatine mit geeigneten Farbstoffen.

Im folgenden sei nun ein Ueberblick über die aus der Patentliteratur bekannten Vorschläge betreffend die Verfahren und Vorrichtungen zur Gewinnung und Verarbeitung von Leim und Gelatine gegeben.

In erster Linie betreffen diese Erfindungen die Verarbeitung von Knochen. So dämpfte, trocknete und vermahlte H. Ohlert in Kowno (Rußland) die Knochen, worauf er sie in einem Dampfkocher mit Einhängetöpfen zwecks Extraktion des Leimes mit Wasser erhitzte (D. R.-Patent Nr. 19479). In einem und demselben Apparat trocknete, entfettete und versott H. Hirzel in Plagwitz-Leipzig die Knochen auf Leim, wobei er ein konstant bleibendes Vakuum anwendete (D. R.-Patent Nr. 19588).

Die zur Entleimung bestimmten Knochen oder Knochenteile reinigt Th. Berliner in Ohlau (Schl.) auf trockenem Wege dadurch von den ihnen anhaftenden leicht faulenden Substanzen (Fleischresten, Hautresten usw.) und dem Sand, daß er sie in mit Oeffnungen versehene und an den Enden abgeschlossene rotierende Trommeln einbringt und darin 1—3 Stunden beläßt (D. R.-Patent Nr. 30565).

Hier ist auch des Verfahrens von Fritz Heller in Kasnau bei Pilsen zu gedenken, der Knochen, Lederabfälle u. dgl. vor der Einwirkung von Wasser oder Wasserdampf als Lösungsmittel einem kräftigen Vakuum aussetzt. Dadurch soll der Hauptteil des Leimes in Form eines hochwertigen Produktes, der Rest dagegen als ein dem üblichen Handelsprodukt ähnliches Material gewonnen werden (österreichisches Patent Nr. 40658).

Einer kürzeren, aber gleichzeitig intensiveren Wirkung der zur Umwandlung des Collagens in Leim erforderlichen Temperatur setzt Dr. Conway Frhr. von Girsewald in Berlin-Halensee die Knochen aus und extrahiert den so gebildeten Leim in besonderer schonender Weise. Zu diesem Zwecke werden die Knochen während einer kurzen Zeit (10 Min.) bei hohem Druck (2½—3 Atm.) gedämpft, dann aber durch sofortige Evakuierung des Apparates unter gleichzeitigem Zuströmen von Dampf sehr rasch auf die für den gebildeten Leim nicht mehr schädliche tiefere Temperatur gebracht (D. R.-Patent Nr. 242150, britisches Patent Nr. 12566/1911, französ. Patent Nr. 430016).

Mit kaltem Wasser entfernen E. Bergmann in Ohlau i. Schl. und Th. Berliner in Berlin die flüchtigen Fettextraktionsmittel (Benzin) und Blut oder andere anhaftende Verunreinigungen aus leimgebenden Stoffen wie Knochen, indem sie Wasser in die Extraktionsbehälter einströmen lassen. Es werden durch das Wasser die Lösemittel (für das Fett) verdrängt, ohne daß dabei Leim in Lösung geht (D. R.-Patent Nr. 165235).

Aus Knochen, Häuten, Lederabfällen und dergl. gewann Louis Bertram in Berlin Gelatine, Leim und Fett unter Anwendung eines durch Dampf erhitzten Wasserbades mit Wasser (britisches Patent Nr. 951/1892, amerikanisches Patent Nr. 501759).

Reine Gelatine wollen William Cormack und James Gray Flowaden Lowson in Midlothian

(Schottl.) dadurch erzielen, daß sie das Leimgut in einer Zentrifuge der Wirkung heißen Wassers oder Dampf unterwerfen und die sich lösende Gelatine beständig und ohne längere Erhitzung abziehen, bevor sie durch Reibung an dem Leimgut Gewebeteile aufnehmen und sich färben kann (D. R.-Patent Nr. 145621, österreichisches Patent Nr. 15128, britisches Patent Nr. 20800/1902).

Die Gewinnung fettfreier Leimbrühe ist das Ziel des D. R.-Patentes Nr. 211574, gemäß welchem bei Anwendung zweier miteinander kommunizierender Behälter zum Ausschmelzen des Leimgutes mit Dampf, die Flüssigkeit zwischen den beiden Behältern event. unter gleichzeitiger Erwärmung hin- und her bewegt wird, wobei das Ablassen des Fettes abwechselnd aus dem einen oder anderen Behälter erfolgt (Aktien-Maschinenbau-Anstalt vorm. Venuleth & Ellenberger und Werner Schmidt in Darmstadt).

Aus Fischabfällen gewinnt Reginald Haddan in London Gelatine und Leim und zwar in reinem Zustande. Zu diesem Zwecke erhitzt er die genannten Materialien in Wasser auf etwa 100° C., trennt das sich ausscheidende Oel von der Flüssigkeit und dampft letztere bis zur Dicke ein, worauf er sie trocknet (britische Patente Nr. 21467 und 21468/1900). Später schlug Herbert John Haddan vor, die Materialien in einem geschlossenen Gefäß unter Druck zu erhitzen (britisches Patent Nr. 24604/1901).

Ferner ist hier das dem gleichen Zwecke dienende Verfahren von Eugene R. Edson in Cleveland (Ohio) zu nennen, bei dem die festen Fischbestandteile gereinigt, zerkleinert und mit reinem, am besten destilliertem Wasser bei 100° C. extrahiert werden. Die erhaltenen Gelatinelösungen werden filtriert und dann durch Kühlung zum Erstarren gebracht. Die erstarrte Masse wird in dünne Tafeln übergeführt und bei niedriger Temperatur von dem noch darin befindlichen Wasser befreit (amerikanisches Patent Nr. 662402).

Aus Fischhäuten und anderen Fischabfällen gewinnt Eugene R. Edson in Cleveland (Ohio) Gelatine in der Weise, daß er diese Produkte mit Wasser mehrere Stunden lang erhitzt, die Oel und Gelatine enthaltende Flüssigkeit abzieht, worauf er die Masse von neuem mit Wasser unter Zerkleinerung behandelt und von neuem die Flüssigkeit abzieht (amerikanisches Patent Nr. 662405).

Mit Chemikalien arbeiten die folgenden Verfahren.

Hausenblasesurrogat, Gelatine und Leim stellt C. A. Sahlström in Stockholm in der Weise her, daß er Fische oder Fischabfälle mit Wasser auslaugt, hierauf in eine Lösung von Chlorkalk (85 g auf 25—30 l Wasser) während 3—4 Stunden einlegt, abspült und sodann mit einer Kaliumpermanganatlösung (5 g auf 25—30 l Wasser) behandelt. Hierauf werden die so präparierten Ausgangsmaterialien der Einwirkung von salpetrigsauren Gasen (erzeugt durch Erwärmen von 300—400 g Salpetersäure auf je 40 kg Rohmaterial) ausgesetzt, abgespült und die zur Hausenblasesurrogate bestimmten Teile werden von ihren äußeren Häutchen befreit, bei schwacher Hitze getrocknet und gepreßt.

Die zur Herstellung von Gelatine und Leim bestimmten Teile werden 10—12 Stunden lang auf 40 bis 50° C. ausgesetzt, dadurch gelöst und durch ein Sieb hindurchgepreßt. Nach einigen Stunden trocknet man die Masse. An Stelle der salpetrigsauren Säure kann man sich auch schwefligsaurer Gase (erzeugt durch Verbrennen von je 200 g Schwefel auf je 40 kg Rohmaterial) zur Behandlung der Rohmaterialien bedienen (D. R.-Patent Nr. 1705.)

A. J. Huët in Paris konservierte das zur Fabrikation von Gelatine und Leim bestimmte Rohmaterial (Lederschnitzel, Kopf- und Fußteile, Knorpel, Sehnen, Nervenmassen und Schabemassen aus den Gerbereien) mit einer wässerigen Aluminiumchloridlösung von 2,5 bis 5° Bé. unter Mazerieren 24 Stunden lang. Die in Haufen aufbewahrten Materialien gelangen direkt zum Sieden in die Kessel (D. R.-Patent Nr. 19211.)

Zur Herstellung von Leimgrundstoff aus tierischen Abfällen, besonders solchen der Lohgerberei behandelte Th. P. Milligan in South Orange (New Jersey, V. St. A.) diese Abfälle zuerst nach der üblichen Reinigung mit Wasser in einem Heißwasser- oder Dampfbade, trocknete sie hierauf und tauchte die trockenen Abfälle in ein heißes Alkalibad, worauf er durch ein Alaunbad eine Neutralisation des Alkalis und eine Erhärtung der Abfälle herbeiführte; die so behandelten Abfälle sind nach der Trocknung zum Leimkochen direkt verwendbar (D. R.-Patent Nr. 44789).

Ammoniak unter Druck verwendete E. Brauer in Lüneburg zur Extraktion von Gerbstoff aus Leder und Vorbereitung des letzteren zur Leimgewinnung (D. R.-Patent Nr. 103981, britisches Patent Nr. 10408/1899).

Ammoniak dient Dr. M. Siegfried in Leipzig zum Reinigen von Knochen für die Leimfabrikation und zwar verwendet der Genannte das Ammoniak in verdünnter wässeriger Lösung (D. R.-Patent Nr. 177625).

Aus Leimrohstoffen (wie tierische Abfälle oder ganze Kadaver) gewannen R. Nithack und A. Wiegand in Nordhausen den Leim dadurch, daß sie die ersteren im geschlossenen Gefäß mit Ammoniak erhitzten, aus der so erhaltenen Lösung das Ammoniak im luftverdünnten Raum zum größten Teil abdestillierten und sodann den Leim mittelst Salzen (Natriumbisulfat, Magnesiumsulfat) abschieden (D. R.-Patent Nr. 100065).

O. Schneider in Nürnberg mazeriert die Knochen oder anderen leimgebenden Substanzen für die Leimfabrikation, indem er die zerkleinerten Rohmaterialien mit Lösungen Sauerstoff abgebender Verbindungen (übermangansaure Salze, Bariumsuperoxyd, Natriumsuperoxyd) und mit Sauerstoff in Gasform, wässeriger Lösung oder in statu nascendi behandelt. Vorher oder nachher werden die Stoffe mit schwefliger Säure in irgendeiner Form ohne oder mit Hochdruck bezw. Luftleere behandelt und der löslich gemachte phosphorsaure Kalk wird mit einer Säure extrahiert (D. R.-Patent Nr. 167299, österreichisches Patent Nr. 26952, französisches Patent Nr. 333277).

Es folgen nunmehr die Verfahren von Dr. H. Hilbert und der Bayerischen Akt.-Ges. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate in Heufeld zur Gewinnung von Leim aus Knochen.

Gemäß dem D. R.-Patent Nr. 169997 (österreichisches Patent Nr. 26354, britisches Patent Nr. 27425/1904, französisches Patent Nr. 349045 und Nr. 1527 [Zus. zu Nr. 324432]) werden die Knochen in Mehlform vor der Leimextraktion mit Wasser ausgelaugt, um die in den Knochen enthaltenen Fäulnisprodukte oder sonstige stickstoffhaltige oder stickstofffreie Säuren, Basen oder Salz organischer und anorganischer Natur zu entfernen. Weiterhin erzielen die Genannten eine fast absolut farblose Leim- und Gelatinebrühe aus den Knochen in der Weise, daß beim Kochen der Knochen schweflige Säure oder ein anderes geeignetes Bleichmittel (Bisulfite, Hydrosulfite, Wasserstoff in statu nascendi, Wasserstoffsuperoxyd) in das in Mehlform gebrachte Knochengut dem Verbrauch entsprechend allmählich unter Umrühren eingeleitet oder eingebracht wird (D. R.-Patent Nr. 167276, österreichisches Patent Nr. 27231, britisches Patent Nr. 13682/1903, französisches Patent Nr. 324432, amerikanisches Patent Nr. 834806). Ferner wenden die genannten Erfinder auch die genannten Bleichmittel derart an, daß

sie das gepulverte Knochengut vor der Extraktion oder Mazeration kurze Zeit unter Umrühren damit behandeln (D. R.-Patent Nr. 172169, österreichisches Patent Nr. 27109, französisches Zusatzpatent Nr. 1559 [zu Patent Nr. 324432]).

Hier ist auch des Verfahrens von J. Grillo in Neumühl-Hamborn und Dr. M. Schroeder in Düsseldorf zu gedenken, gemäß welchem schweflige Säure den Knochen zwecks Zerkleinerung der letzteren zugeführt wird (D. R.-Patent Nr. 79156, britisches Patent Nr. 2175/1895, amerik. Patent Nr. 518861).

Ebenfalls schweflige Säure wendet E. R. Hewitt in Neuyork an und zwar geht er methodisch mit wässerigen Lösungen dieser Säure nach und nach vor (amerikanisches Patent Nr. 783784). Bei der Anwendung derartiger Lösungen wenden die Rheinische Patent-Leim- und Gelatine-Industrie G. m. H. in Hamborn und Dr. R. Arens in Marxloh gewöhnliche Temperatur und Druck an (D. R.-Patent Nr. 144398, französisches Patent Nr. 327234, britisches Patent Nr. 27053/1902, amerikanisches Patent Nr. 721852, österreich. Patent Nr. 13255).

E. R. Hewitt in Neuyork läßt auf Häute eine kalte, Kalziumphosphat und -sulfit enthaltende Lösung von schwefliger einwirken, löst die Häute und fällt aus der Lösung die beiden Salze, wodurch eine Klärung der Leimlösung erhalten wird (amerikan. Patent Nr. 748866).

Gelatine, Fett und ähnliche Substanzen gewann George Fry in London aus Knochen, Häuten, Fischen und anderen animalischen Stoffen, indem er diese Materialien unter einem 8 Atm. nicht übersteigenden Druck in einer Lösung, die normale oder saure schwefligsaure Salze der Magnesia, des Kalks, des Natrons oder Kalis enthielt, kochte (D. R.-Patent Nr. 28326).

Mit Salzsäure wirkt J. R. Hunter in Philadelphia auf die Knochen ein und wäscht sie alsdann mit Soda aus (britisches Patent Nr. 2441/1905).

Gleichzeitig Salzsäure (oder ein Chlorid) und schweflige Säure bringt H. Hilbert in Heufeld auf die Knochen zur Einwirkung (britisches Patent Nr. 18042/1902, amerikanisches Patent Nr. 757658, österreichisches Patent Nr 19351.

Gleichfalls die beiden genannten Säuren eventuell im Gemisch mit Phosphorsäure oder schweflige Säure allein lassen L. Ch. E. Faucheux und J. A. Boissière in Alencon auf die Knochen einwirken und erzielen auf diese Weise beim Umrühren ein reines Osseïn (französ. Patent Nr. 337598, britisch. Patent Nr. 8788/1904).

Phosphorsäure und hierauf schweflige Säure benutzt Th. Lomas in South Don (Engl.) zur Behandlung von Knochenmehl, wodurch lösliche Phosphate entstehen (britisches Patent Nr. 9611/1900).

Um die bei der Verarbeitung von Knochen auf Leim benutzte Salzsäure wieder brauchbar zu machen, fällte die Société Coignes père et fils et Co. in Paris aus der Lösung der mineralischen Knochenmasse mit Salzsäure den Kalk ganz oder teilweise mit Schwefelsäure aus und benutzte die verbleibende Lösung zum Aufschließen neuer Knochenmengen. Eventuell verdampfte sie auch die Lösung und kondensierte die dabei entweichende Salzsäure (D. R.-Patent Nr. 16506).

Griesförmig zerkleinerte Knochen oder die bei der Knochenschrotfabrikation erhaltenen Abfälle verarbeiteten Dr. Hagen und F. Seltsam in Forchheim dadurch auf Leim, daß sie das Material mit einer wässerigen Lösung einer organischen Säure (am besten Oxalsäure) annetzten, auf Haufen schaufelten, und der Ruhe und freiwilligen Erhitzung überließen. Hierauf füllten sie die so behandelte Masse in einen mit einer Wasserbrause und einem sehr feinen Siebboden und feiner Siebdampfbrause versehenen, zylindrisch gebauten Leimdämpfer und dämpften sie bei offenem oberen Mannloch mittelst der Dampfbrause eine Zeitlang je nach Beschaffenheit und Alter des Materials an. Auf diese Weise werden die noch vorhandenen ammoniakalischen Verbindungen zerstört und ausgetrieben, worauf der Dämpfer geschlossen und mit Dampf ein Druck von 2—3 Atm. gegeben wird. Nach einiger Zeit wird der Druck durch Oeffnen des Dampfhahnes aufgehoben und in Intervallen so viel kochendes Wasser eingepumpt, als zur Lösung des vollständig durch Dampf und Mazerationsmittel in Gallerte umgewandelten Knochengewebes erforderlich ist. Nach einer Stunde (unter Luftdruck von 1 Atm.) drückt man die konzentrierte Leimlösung (von 25—30% Trockengehalt) unter allmählich verstärktem Druck in eine mit einem kupfernen Schlangenkochrohr versehene Holzpfanne, woselbst sie in kurzer Zeit weiter konzentriert werden kann (D. R.-Patent Nr. 16222).

Reinen und fettfreien Leim oder ebensolche Gelatine gewinnt man nach C. Th. Setterberg in Stockholm aus gekalkten Häuten oder Knorpeln in der Weise, daß man zunächst einen Teil des Kalkes mit einer sauren Lösung neutralisiert, worauf man ein Aluminiumsalz (Sulfat, Chlorid, Azetat, Alaun) in solcher Menge verwendet, daß beim Kochen eine neutrale oder alkalische Leim- oder Gelatinelösung entsteht (amerikanisches Patent Nr. 659261).

Ferner werden nach dem Vorschlage der Société Bonnefoy und Winder Hasenfelle zwecks Gewinnung von Leim erst mit viel Wasser, dann mit einer kochenden Sodalösung gewaschen, hierauf in heiße Kammern gebracht und schließlich mit Wasser in Autoklaven gekocht. Nach dem Filtrieren über ein Bariumchloridfilter wird der Extrakt mit Blutalbumin geklärt (französisches Patent Nr. 402775).

In rascher und billiger Weise soll nach der Erfindung von Lorenz Dörner in Manchester Leim und Fett aus Knochen dadurch gewonnen werden, daß man die zerkleinerten Knochen in der Dämpfvorrichtung selbst ansäuert, wäscht, die flüchtigen Ammoniakverbindungen durch Erhitzen im luftverdünnten Raum entfernt, kondensiert, dann die Knochen dämpft, die sich bildende Leimbrühe filtriert, das Fett in heißflüssigem Zustande abzieht und schließlich die Knochen wäscht und trocknet. Während der ganzen Behandlung werden die Knochen nicht umgelegt, wodurch an Arbeitslohn gespart, Fett in gleicher Reinheit und gleichem Wert als durch Benzinausziehung und Leim in bester Qualität gewonnen wird, ohne daß die Gerüche der üblichen Leimherstellung auftreten. Die hierzu erforderliche Vorrichtung besteht aus einem Dampfkessel mit Siebboden, einem darunter gelagerten Verdampfer mit zwischen ihm und dem Kessel angeordnetem Filter. Oben besitzt der Kessel ein Rohr mit Dampfstrahlsauger und Wasserzuleitung und oben innen im Kessel ist ein Berieselungsrohr mit Wasser- und Dampfzuleitungsrohr. Ferner ist ein Umlaufrohr mit Dampfstrahlwasserheber derart an den Kessel angeschlossen, daß mittels geeigneter Hähne Wasser oder Dampf oben in den Kessel eingeleitet, Dampf im Verdampfer erzeugt und aus dem Kessel abgesaugt, Wasser durch den Kessel und Verdampfer in Umlauf gesetzt und der gewonnene Leim und das Fett abgezapft werden können (D. R.-Patent Nr. 218487, britisches Patent Nr. 10616/1909).

Dr. W. Sadikoff in Petersburg strebt die Gewinnung von Leim unter Zusatz von Monochlor- oder Monobromessigsäure zu der durch Kochen zu entleimenden (Knorpel-) Masse an. Vorher entfernt er die Beimengungen vor der Glutinierung mit verdünnter Aetzkalilauge. Erst dann kocht er die Masse kurze Zeit mit einer verdünnten Lösung der genannten Säuren und salzt endlich den Leimstoff aus der sauren Lösung aus (D. R.-Patent Nr. 168872, britisches Patent Nr. 4570/1906, französisches Patent Nr. 358859.) (Forts. folgt.)

Schellackersatzmittel.

Von E. J. Fischer.

(Schluß).

Harzhaltige Rückstände, die außerdem noch Seifen und Neutralfette außer anderen Stoffen, wie Eiweiß- und Schleimsubstanzen, enthalten, entstehen bei der Raffination des Kottonöles mittels Laugen. Die Trennung der Nichtfettstoffe von dem Fett gelingt nach dem Verfahren von Dr. H. Loeschigk in Hannover, gemäß D. R.-P. 220582, indem der betreffende Raffinierrückstand in alkalischer Lösung oxydiert wird, wodurch die Nichtfettstoffe ihre Fettlöslichkeit verlieren und dabei in schellackartige, technisch gut verwertbare Produkte übergeführt werden. Als Oxydationsmittel können dienen: Sauerstoff abgebende Körper oder auch Sauerstoff als solcher. Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt: Der alkalisch gemachte Raffinationsrückstand wird zuerst, event. nach vorheriger Verdünnung mit Wasser, z. B. mit Wasserstoffsuperoxyd, oxydiert, bis die Masse eine rostrote Farbe angenommen hat. Alsdann erfolgt ein Zusatz von Säure bis zur sauren Reaktion, wobei sich die Trennung des sauren Wassers von einer pulverförmigen oder fettigen Masse vollzieht. Diese Schicht wird abgehoben und in bekannter Weise mit einem Fettlösungsmittel extrahiert. Es hinterbleibt nun eine amorphe, harzartige Masse von schellackartigen Eigenschaften, welche für viele Zwecke an Stelle von echtem Schellack benutzt werden kann. Das Lösungsmittel läßt sich durch Destillation wiedergewinnen.

Die vierte Gruppe schließt eine Reihe von Schellackersatzstoffen ein, die allgemein unter dem Namen synthetische Harze bekannt sind. Ob diese Bezeichnung bereits gerechtfertigt ist, möge zur Zeit noch dahingestellt bleiben, da man von einer eigentlichen Synthese noch nicht sprechen kann, indem die Konstitution der Einzelbestandteile der Harze noch ziemlich unerforscht ist. Daß sich jedoch auch im Pflanzenkörper bei der Bildung mancher Harze ähnliche Reaktionen wie bei der Darstellung der synthetischen Harze vollziehen können, erscheint durchaus nicht ausgeschlossen, da Aldehyde z. B. im Pflanzenkörper entstehen, und auch Phenolderivate, wie ein solches das Tannin darstellt, im Pflanzenorganismus fast stets vorhanden sind.

Die synthetischen Harze besitzen eine wesentlich andere Zusammensetzung als die Naturharze. Erstere stellen meist kondensierte Produkte aus Phenolen, aromatischen Alkoholen etc. mit Aldehyden dar, letztere bestehen hauptsächlich aus freien Harzsäuren, Harzsäureestern und anderen Verbindungen von Harzsäuren. Die synthetischen Harze bilden sich bei vielen organisch-chemischen Prozessen, haupsächlich, wenn Aldehyde mit Phenolkörpern reagieren. Obgleich diese Reaktion für die Bildung jener Produkte sehr einfach erscheint, so sind die Reaktionsprodukte doch in vieler Hinsicht voneinander recht verschieden. Da zur Erzeugung der harzartigen Kondensationsprodukte gewisse Kondensationsmittel erforderlich sind und diese ebenfalls verschieden, sauer, alkalisch oder neutral, sein können, so wird auch das entstehende künstliche Harz je nach der Art und Menge des Kondensationsmittels, aber auch nach der bei der Reaktion angewandten Temperatur von wechselnder Beschaffenheit sein. Viele von den synthetischen Harzen sind wenig beständig, da sie durch bestimmte Einflüsse, z. B. des Lichtes und der Wärme, wieder in ihre Komponenten zerfallen. Am beständigsten ist der sogen. Bakelit, ein von Dr. H. Baekeland erfundenes, durch Kondensieren von Phenolen mit Formaldehyd nach besonderem Verfahren erzeugtes indifferentes Material, welches durch seine Unlöslichkeit in allen bekannten Lösungsmitteln, große Härte, sowie seine Unangreifbarkeit durch fast alle Stoffe, auch durch seine Unschmelzbarkeit ausgezeichnet ist.

Die synthetischen Harze können in zwei Klassen eingeteilt werden, in solche, die in Alkohol, Azeton usw. löslich sind und schellackartigen Charakter besitzen, beim Erhitzen schmelzen und beim Abkühlen wieder erhärten, und in solche, welche in Alkohol und anderen Lösungsmitteln völlig unlöslich und unschmelzbar sind. Nachstehend sollen die wichtigsten Vertreter der ersten Klasse, bezw. die Herstellungsverfahren jener Produkte kurz betrachtet werden.

Aus der Reihe der Verfahren, die sich saurer Kondensationsmittel bei der Reaktion bedienen, ist zunächst das L. Blumer in Zwickau durch D. R.-P. 172877 geschützte Verfahren hervorzuheben. Nach diesem werden schellackähnliche Produkte gewonnen, indem organische Oxysäuren, beispielsweise Weinsäure, mit einer Lösung des Formaldehyds in einem doppelwandigen, mit Bleiblech ausgelegten Gefäße vermischt werden, alsdann der Zusatz eines Phenols, z. B. Karbolsäure oder α-Naphthol, erfolgt. Der Inhalt des Gefäßes wird hierauf bis zum lebhaften Kochen erhitzt, wobei sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine harzartige Masse bildet, die abgehoben, in heißes Wasser gebracht und von etwa anhängendem Phenol oder Formaldehyd durch Kochen mit wenig Ammoniak befreit wird. Die noch flüssige Masse wird danach durch Ausgießen in kaltes Wasser zum Erstarren gebracht. Bei Verwendung von α-Naphthol schmilzt das Produkt nicht mehr unter Wasser, es wird daher in Form eines Pulvers gereinigt. Das gewonnene Kondensationsprodukt ist in Alkohol, Aether und Terpentinöl leicht löslich und wird zur Erzeugung von Polituren empfohlen. Nach einem anderen Patent von L. Blumer, D. R.-P. 217560, wird das aus Phenolen und Formaldehyd enstandene Kondensationsprodukt in saurer oder alkalischer Lösung mit Perboraten oder Persulfaten oxydiert, wodurch geruchlose und gegen Licht und Luft unempfindliche Produkte gebildet werden, welche sich wie natürlicher Schellack verhalten und für Polituren und Lackanstriche besonders gut geeignet sein sollen.

Um hellfarbige Kondensationsprodukte aus Phenolen zu gewinnen, schlägt L. Sarason in Berlin vor nach D. R.-P. 219570 schweflige Säure als Kondensationsmittel zu verwenden. Es wird z. B. 1 kg krystallisiertes Phenol mit 1 kg Formaldehydlösung von 40% vermischt und in dieses, auf dem Wasserbade zu erwärmende Gemisch schweflige Säure eingeleitet, bis die Reaktion beginnt. Das Endprodukt derselben ist in den meisten flüchtigen Lösungsmitteln, aber auch in Aetzalkalien leicht löslich und kann durch Auswaschen usw. gereinigt werden.

Ein weiteres Verfahren, bei welchem eine Säure als Kondensationsmittel, außerdem aber noch ein mehrwertiger aliphatischer Alkohol benutzt wird, erhielt die Gesellschaft „Les Produits Chimiques de Croissy Ltd." in Paris durch D. R.-P. 210012 geschützt. Die Ausführung des Verfahrens geschieht wie folgt: 200 kg Glyzerin werden mit 200 kg Formaldehyd und 30—40 kg Salzsäure von etwa 22° Bé. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach etwa zweistündigem Einwirken und danach erfolgter Abkühlung auf etwa 80° C. werden etwa 200 kg reines Phenol hinzugefügt. Die Flüssigkeit gerät hierdurch ohne besondere Wärmezufuhr ins Sieden, und es scheidet sich ein dickes Oel auf der Oberfläche derselben ab. Letzteres wird abgezogen, mit siedendem Wasser gewaschen und hierauf getrocknet.

Durch Erhitzen des Oeles auf 150° C. bildet sich ein Produkt, welches nach dem Erkalten die Beschaffenheit eines harten, glänzenden Harzes annimmt und als Ersatz für natürliche Harze geeignet ist. Von den aliphatischen Alkoholen, sowie von Azeton, Essigester usw. wird es gelöst, nicht aber von fetten Oelen, Terpentinöl und Tetrachlorkohlenstoff. Das bei der Herstellung dieses Harzproduktes in den Waschflüssigkeiten enthaltene Glyzerin kann wiedergewonnen und verwendet werden. Werden dem Harzerzeugnis Wachsarten vor dem Giessen der Masse zugesetzt, so entsteht ein schellackähnliches Produkt.

Mit alkalischen Kondensationsmitteln arbeitet D. R.-P. 206 904 von L. Blumer. Nach dieser Patentschrift wird ein vollkommen geruchloses, helles und sehr hartes Harz, welches für die Lackindustrie brauchbar ist, dadurch gewonnen, daß reines o-Kresol mit Formaldehyd bei Gegenwart von Alkali in der Wärme kondensiert wird. Die Ausgangsstoffe werden etwa zwei Stunden möglichst unter Luftabschluss gekocht; hierauf wird das Harz durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, alsdann gut ausgewaschen und getrocknet. Das entstandene Material ist leicht in Alkohol, Azeton und Aether löslich, schwer oder nicht löslich hingegen in Kohlenwasserstoffen.

Die Gewinnung harzähnlicher, in Alkohol leicht löslicher Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd geschieht nach den Angaben des D. R.-P. 219 209 der Firma Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., in folgender Weise: 500 Gewichtsteile Kresolgemisch (käufliches Kresol), 370 Teile Formaldehyd und 10 Teile Ammoniumchlorid werden in einem Destillationsgefäß bis zur Abscheidung eines farblosen Oeles zum Sieden erhitzt, dann wird Wasserdampf durch das Produkt geleitet, wodurch unverbundener Formaldehyd und Kresol entfernt werden und hierauf nach erneutem Zusatz von 10 Teilen Ammoniumchlorid weiter destilliert, bis eine Probe des Reaktionsproduktes beim Eingießen in kaltes Wasser erstarrt. An Stelle des Wasserdampfes kann auch Toluoldampf durch das Reaktionsgemisch geblasen werden, bis sich jenes zu trüben beginnt. Auf diese Weise entstehen durchsichtige, farblose, in Alkohol, Azeton und Natriumhydrat leicht, in Aether, Azetylentetrachlorid und fetten Oelen schwer, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Terpentinöl und Sodalösung unlösliche Harzkörper. Nach dem Zusatzpatent, D. R.-P. 219728, werden 500 Teile reines o-Kresol in eine heiße Lösung von 25 Teilen Ammoniumchlorid in 400 Teilen Formaldehydlösung eingetragen, worauf das Gemisch mehrere Stunden unter Durchleiten von Wasserdampf erhitzt wird, bis eine weiße, zähe Masse entstanden ist. Alsdann wird der Dampf abgestellt und das Produkt so lange im Vakuum auf 140° erhitzt, bis eine Probe das Erstarren der Masse zu einem klaren Harz erkennen läßt.

Eigenartig ist die Herstellung eines Schellackersatzmittels nach E. Noa, gemäß D. R.-P. 237743. Nach diesem wird zunächst ein Gemisch aus gereinigtem weißen Phenol und mit verdünnter Salpetersäure behandelter Stärke verkocht. Die erhaltene Lösung wird nun unter Zusatz von Stearin, Harz, Formaldehyd und Mineralsäure eingedickt. Es sollen auf 10 kg gereinigten heißen Phenols (von ca. 95%) 7 kg mit Wasser stark verdünnter aufgekochter Stärke, welcher vorher 7 g verdünnte Salpetersäure in der Hitze zugesetzt worden sind, kommen. Ist nach dem Verkochen völlige Lösung eingetreten, so erfolgt noch ein Zusatz von 4—5% Stearin und etwa 6% eines gelösten Harzes. In die noch heiße Lösung werden hierauf 6 kg Formaldehydlösung von 40% und 3—4% einer Salzsäure von 20° Bé. vorsichtig eingetragen. Das Ganze wird nun noch etwa 10 Minuten weiter erhitzt, bis die Lösung sich verdickt hat, wobei die Flüssigkeit gerührt werden muß. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Wasser entfernt, das Endprodukt gechlort, unter Zusatz von Ammoniak zum Waschwasser gut ausgewaschen und alsdann getrocknet. Das erhaltene Material soll für Politurzwecke infolge seiner Billigkeit und Ergiebigkeit besonders geeignet sein.

Der 5. Gruppe der Schellackersatzmittel gehören nur wenige Vertreter an. Sie bilden Kondensationsprodukte, die aus den bei der trockenen Destillation von organischen Stoffen (Harzen, Holz, Mineralöl) auftretenden flüssigen oder gasförmigen Produkten auf verschiedene Weise entstehen.

Nach G. Orlow, D. R.-P. 191011, können z. B. harzartige, zur Herstellung von Lacken, Firnissen usw. brauchbare Stoffe dadurch gewonnen werden, das Terpentinöl oder Kienöl mit Formaldehyd in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure behandelt, das Gemisch alsdann mit Ammoniak neutralisiert, vom entstandenen Ammoniumsulfat getrennt und darauf mit wässerigem Ammoniak erhitzt wird. Das hierbei gewonnene Harz ist nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser und Trocknen bei 70—80° von gelbbrauner Farbe und in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Xylol mit gelblicher Farbe löslich. Durch Erhitzen bis auf 290° C. soll die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes verbessert werden.

Aus Harzölen, den Destillationsprodukten des Kolophoniums, will H. Müller ein schellackartiges Harz in folgender Weise gewinnen. Zunächst wird Harzöl durch Behandeln mit Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt, die nach dem Auswaschen der freien anhängenden Schwefelsäure, mit einem Alkali neutralisiert, wasserlösliche sulfonsaure Salze liefern. Nach dem Auskochen mit Wasser werden diese von einem aufschwimmenden Oel befreit und durch Hinzufügen eines Erdalkalisalzes oder eines Metallsalzes zersetzt. Hierdurch werden sogleich gummiartige, weiße, durchscheinende Massen ausgeschieden, die nach dem Trocknen bei 125 bis 130° C. schmelzen, in kaltem Wasser leichter als in heißem, in Alkohol und anderen Lösungsmitteln löslich und vom spezif. Gewicht 1,07—1,1 sind. In geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst, ergeben diese Produkte Firnisse, die sehr glänzende Ueberzüge liefern.

Interessant ist die Bildung harzartiger Kondensationsprodukte aus den bei der trockenen Destillation von Holz nachträglich entstehenden entteerten oder nicht entteerten Gasen und Dämpfen nach D. R.-P. 234806 von Pages Camus & Cie. und P. Bardy in Paris. Die gas- oder dampfförmigen Destillationsprodukte werden zuerst bei 250° C. in innige Berührung miteinander gebracht, hierauf mit alkalisch reagierenden Gasen oder Dämpfen gemischt und in Kalkmilch eingeleitet. An Stelle dieser können auch Lösungen der Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien zur Verwendung gelangen. Durch Neutralisieren bis zur schwach sauren Reaktion mit geeigneten Säuren, z. B. den in den Destillationsgasen enthaltenen, werden die Kondensationsprodukte aus der Lösung abgeschieden und durch Trocknen von anhängendem Wasser befreit. Sie sind in Methylalkohol und Ketonen löslich, etwas weniger löslich in anderen Alkoholen, und können ohne weitere Behandlung als Ersatzmittel für Harze gebraucht werden.

Ueber die Zusammensetzung der im Handel verbreiteten zahlreichen Schellackersatzmittel oder Kunstschellacke, deren Namen z. B. Granitschellack, Rubinumschellack, Zanzischellack, Dianaschellack, Schellackose, Daumin, Tropical-Lac sind, ist bisher nicht bekannt geworden. Viele der genannten Surrogate werden nach dem einen oder anderen vorstehend angeführten Herstellungsverfahren gewonnen; in manchen läßt sich die Gegenwart von Phenolen auf chemischem Wege fest-

stellen, einzelne Sorten geben ihren Phenolgehalt bereits beim Schmelzen oder Erhitzen mit Oelen usw. deutlich zu erkennen.

Granitschellack erscheint in dunkelbraunen Stücken, die schwach phenolartig riechen und in Alkohol von 95% leicht löslich sind. Diese Lösungen liefern zwar glänzende Ueberzüge, erweisen sich aber noch nach vielen Stunden als ziemlich klebend. Der Rubinumschellack besitzt das gleiche Verhalten bezüglich seiner Löslichkeit, trocknet als Anstrich aufgetragen ziemlich rasch, bildet aber spröde, durch mechanische Einflüsse leicht zerstörbare Ueberzüge. Das gleiche Verhalten zeigt auch der Zanzischellack, dessen eingetrocknete Schichten sich mit dem Finger als weißes Mehl abreiben lassen. Dianaschellack kommt in Gestalt durchsichtiger, scharfkantiger, weißer Körner in den Handel, ist in Alkohol fast völlig löslich, in Benzin dagegen fast unlöslich. Dieses Ersatzprodukt soll hauptsächlich zum Steifen von Filzen für die Hutfabrikation verwertet werden. Schellackose, ein grauweißes Pulver, das in Alkohol und Aetzalkalien leicht, in Terpentinöl nicht löslich ist, besitzt die Vorzüge, daß seine Lösungen eine helle Farbe besitzen, die damit hergestellten Ueberzüge rasch erhärten, nicht kleben und sich nicht abreiben lassen, dabei durch guten Glanz ausgezeichnet sind. Daumin gelangt in zwei Sorten, einer weißlichen, als Ersatz für gebleichten Schellack dienenden, und einer braunen in den Handel. Das offenbar nach D. R.-P. 206144 von F. Daum hergestellte Produkt ist in Alkohol von 95% trübe und nicht völlig löslich; es entsteht bei beiden Sorten ein erheblicher Bodensatz. In Kien- und Terpentinöl ist es löslich, wodurch es vom Naturschellack unterschieden ist. Die mit Daumin erzeugten Ueberzüge kleben nach und sind leicht pulverig abreibbar. Als Tropical-Lac kommt ein Schellacksurrogat in den Handel, welches dem echten Schellack äußerlich sehr ähnlich ist, aber Kolophonium enthält. Der Schmelzpunkt des echten Schellacks liegt bei 83° C., der des Tropical-Lac bei 80° C.

Aus der Reihe der vorstehend kurz charakterisierten Kunstschellacksorten ist ersichtlich, daß nur wenige derselben eine technische Brauchbarkeit besitzen, da ihnen gerade die wertvollsten Eigenschaften des natürlichen Schellacks fehlen. Diejenigen Surrogate, welche sich bisher in der Praxis als verwendbar erwiesen haben, erfordern bei ihrer Verwendung meist eine besondere Arbeitsweise, die in jedem Falle erst sorgfältig ausprobiert werden muß.

Die Verfahren und einige typische Vorrichtungen zum Abscheiden des Kautschuks aus den Milchsäften kautschukliefernder Pflanzen in technischer und chemischer Beziehung.

Von Dr. O. Kausch und Dr. Fr. Frank.

II. Teil.

Technische Gewinnung von Kautschuk aus der Kautschukmilch.

Von Dr. Fritz Frank, Berlin. (Schluß.)

2. Trockenverfahren.

Die Grundlage des im vorigen Abschnitt behandelten Verfahrens ist eine Eintrocknung aller im Latex enthaltenen Bestandteile unter der Zuhilfenahme von Chemikalien des Rauches und von Wärme. Ohne Hilfsmittel trocknen einige Kautschuksorten direkt am Baum und werden dann von demselben als fertige Kautschukmasse abgenommen. Je nach Größe der zur Verfestigung gekommenen Substanz wird diese dann einfach zu größeren Klumpen zusammengedrückt, in Fäden abgezogen, gespindelt etc.[1]) Hierhin gehört vor allen Dingen die Wildaufbereitung von Ficus-Kautschuk und es schien als ob die so gewonnene Sorte auch beim Plantagenbetriebe die beste bleiben sollte. Ganz neuerdings ist es gelungen, auch auf andere Weise Ficusprodukte zu erhalten, die nach den bisherigen kleineren Proben zu urteilen an Qualität nennenswert der vorbeschriebenen Sorte überlegen zu sein scheinen.

Ganz allgemein gewinnt man den Scrap aller Kautschukarten im Wild- und Plantagenbetriebe durch Eintrocknung. Unter Zuhilfenahme von Chemikalien ist gleichfalls diese Gerinnungsart weit verbreitet. Das Grundsystem für dieses Verfahren ist die Eintrocknung auf der Haut des Eingeborenen; bei dieser Arbeitsart wirken dann die Chemikalien des Schweißes gerinnend. Auch der Körperwärme wird ein gewisser Einfluß zuzuschreiben sein. Beim Caucho (Castilloa), Peruvian-, Para und anderen südamerikanischen Kautschuksorten wird ein großer Teil dadurch zur Gerinnung gebracht, daß man ihm durch poröse Unterlagen oder Gefäße von Tonscherben, getrocknetem Lehm, Erde usw. Wasser, also Serum mechanisch entzieht.[1]) Mehrfach wird hierbei gleichzeitig auch noch ein Zusatz von Pflanzenabkochungen (Gerbsäure, Pflanzensäure), Seife, Salz u. dgl. gemacht. Ein weiteres wichtiges Eintrocknungsverfahren unter Anwendung von Chemikalien ist das bei der Gewinnung des Plantagenmanihot bisher noch immer mit Erfolg angewandte Levaverfahren[2]) Bei diesem wird der Baum vorher mit den ausscheidend wirkenden Chemikalienlösungen bestrichen und dann wird die Rinde durch viele sachgemäß geführte Stiche mit einem abgerundeten Messer verwundet. Der austretende Saft gerinnt im Herunterlaufen und wird dann wie vorher beschrieben vom Stamm abgesammelt oder mit der Walze abgenommen[3])

Ein typisches Eintrocknungsverfahren, welches sich im westafrikanischen Plantagenbetrieb für Kickxia-Milch gut bewährt hat, ist das Strauchsche Ausgußverfahren. Bei diesem wird die Kautschukmilch auf Bretter, welche mit einem kleinen Rand zur Verhinderung des Ueberfließens versehen sind, ausgegossen; das Holz nimmt einen Teil der Feuchtigkeit auf und am nächsten Tage ist der Latex zu einer glatten Platte verfestigt; er wird dann vom Holz abgenommen und weiter getrocknet. Das Brett wird abgewaschen und in die Sonne gestellt. Es hat sich als notwendig und gut erwiesen, bei diesem Arbeitsverfahren dem Latex auch noch vorher Chemikalien zuzusetzen; als solche sind zu nennen: Purub, Formalin u. a. auf die Kautschukmilch wirkende Substanzen wie Pflanzenabkochungen (Strophantus), aus denen

[1]) Die so schön aussehenden Twists, welche auf der letzten Londoner Ausstellung zu sehen waren, dürften eigentlich nur unter Glas gezeigt werden, denn sie waren nur Blendwerk fürs Auge. Die Qualität war besonders minderwertig.

[1]) Hierin dürfte der Anfang der dialytischen Kautschukabscheidung zu finden sein.

[2]) Es mag hier darauf hingewiesen sein, daß Herr Dr. Hindorff der eigentliche Begründer der Levamethode nach einer mir kürzlich gemachten Mitteilung ist.

[3]) Gummi-Ztg. XXVI. S. 636. 1912. Prof. Zimmermann.

vor allen Dingen der Gerbstoff in diesem Spezialfalle erheblich wirkt.

Ein direktes Tannineintrocknungsverfahren bei Kickxia (Funtumia) ist dasjenige, welches zuerst ausführlich von A. Schulte im Hofe durchgearbeitet ist. Bei diesem wird eine bestimmte Menge Funtumiamilch in ein pfannenartiges Gefäß gegossen und mit konzentrierter Tanninlösung besprengt. Das Gefäß wird nun geschüttelt und es dauert gar nicht lange, dann ist die ganze Oberfläche derart verfestigt, daß man die Masse wie einen Eierkuchen in der Form herumdrehen kann. Nun wird auch die jetzt oben befindliche, noch unkoagulierte Seite mit der Tanninlösung bespritzt und die Bewegung noch etwas fortgesetzt. Nach kurzer Zeit ist die Verfestigung soweit vorangeschritten, daß man den geformten Kuchen durch eine Mangel passieren lassen kann, wobei er das wässrig gebliebene Serum z. T. hergibt.

3. Ausscheidung durch Chemikalien.

Wie schon im einzelnen wissenschaftlich und technisch belegt und angegeben, haben eine große Anzahl von Chemikalien abscheidende Wirkung auf Kautschuksubstanz aus dem Latex. Diese Wirkungen sind unbewußt, wie zu „2" angegeben, schon von den ersten Sammlern des wilden Kautschuks benutzt worden. Räucherung und Schweiß, Pflanzensäfte und Speichel, und endlich auch Urin, später auch Seife und kritiklos zugängige Salze sind für diese Zwecke angewandt worden. Daß tatsächlich früher einmal aus Pflanzenteilen Kautschuk ausgekaut worden ist, dürfte auch nicht allgemein bekannt sein.

Daß von den ursprünglichen, rein empirischen Verfahren die Chemikalieneinwirkung auch auf den Plantagenbetrieb übernommen wurde, ist auch bereits schon gesagt. So war denn und ist noch heute die Essigsäure eines der meist angewendeten Koagulationsmittel. Die Essigsäure ist für diesen Zweck von John Parkin 1898 in Ceylon vorgeschlagen und noch 1910 sagt Schidrowitz, daß seiner Ansicht und Erfahrung nach mindestens 95% des Plantagenkautschuks mit dieser Säure koaguliert sei. Um die gleiche Zeit sagt ein anderer englischer Fachmann, daß man den Plantagen-Kautschuk eben der Essigsäure-Koagulation wegen nicht für Kabel- und andere erste Qualitätswaren verwenden könne. Vergl. auch Wallace weiter oben. Sehr bezeichnend spricht sich auch Franz Clouth G. Z. XVIII. S. 752 und ebenda XXII. S. 931 aus.

Es wird bei der Abscheidung des Kautschuks durch die Säure so verfahren, daß die Milch in großen hölzernen oder Steinzeuggefäßen zusammengebracht wird, dann wird die erprobte Menge verdünnter Essigsäure hinzugegossen und mit einem Holzstab umgerührt. Es scheidet sich ein Schaum ab, der minderwertig ist und schnell durch einige gewandte Striche mit einer Schöpfkelle oder einem Scherben von der geübten Hand des Tamilen entfernt wird. Nun wird weiter gerührt und die eigentliche Kautschukausscheidung geht vor sich. Es hat sich nun die Milch in Serum und weiße, käsige Massen von nur geringem Zusammenhalt geschieden. Die letzteren werden mit der Hand ausgeschöpft und in Gefässen zu den weiteren Verarbeitungsstellen gebracht. Hier greifen geschickte Kulihände die Massen auf, schlagen und formen sie derart, daß sie eine gewisse Festigkeit bekommen und noch einen Teil Wasser abgeben. Dann kommt das so vorgearbeitete Stück zur Waschwalze, in der es eine weitere Verfestigung bekommt und so weit möglich vom Koagulationsmittel getrennt wird. Gleichzeitig wird die Masse hierbei zu dünnen, porigen Fellen ausgezogen, die dann in die Trocken- oder Räucherhäuser oder eins nach dem anderen kommen.[1])

Ueber die Walzenkonstruktion ist in dieser Zeitschrift im Anschluß an die Londoner Ausstellung von 1911 eingehend berichtet worden. Auch an dieser Stelle möchte ich ein positives Urteil aussprechen: Ich verwerfe ganz allgemein die leichten Handwalzwerke für die hier notwendigen Verarbeitungen, ferner die mit nebeneinander liegenden Ballen, so unentbehrlich diese letzteren auch in der Gummiwarenfabrikation sind und bleiben werden. Die Kuli quält mit diesen Walzensystemen den Kautschuk leicht über Gebühr. Auch sind im Vorübergehen dem Kontrolleur bei dieser Walzenanordnung die Arbeitsvorgänge nicht so übersichtlich zugänglich, weit besser ist schon die halb übereinander gelagerte Walzenanordnung (schräge Walzenanordnung). Wertvoll ist auch der trichterförmig angeordnete Auffangekasten. Noch besser dürften die automatischen Waschmaschinen, wie sie von Werner & Pfleiderer, Stuttgart, auf der Ausstellung vorgeführt wurden, sein, wenn man schon einmal endgültig beim Waschen in der Plantage bleiben muß, was für viele Produkte mit einem großen Fragezeichen zu versehen ist.

In ähnlicher Weise wie Essigsäure werden natürlich auch die anderen gleichartig mechanisch, wenn auch nicht gleichartig chemisch wirkenden Abscheidungsmittel angewandt. Ein sehr interessantes Verfahren ist von dem bekannten und sehr anerkannten Pflanzungsleiter Roland (Perhentian Tingi Est.) ausgebildet. Das Grundprinzip dieses Verfahrens beruht auf der gänzlichen Ausschaltung von Metall in allen Sammel- und Aufbereitungsphasen des Latex. In Holzgefässen wird die Milch zusammengetragen, durch Haarsiebe wird sie in Holzrinnen filtriert und hierin mit Purub (Fluorwasserstoffsäure) zum Gerinnen gebracht. Dabei sind die Holzrinnen gerade so breit angeordnet, daß die geronnenen Stücke gewissermassen gleich die Platten oder Fellbreite darstellen. Die schwach zusammenhängende Masse wird dann mit Wasser im Gegenstrom durchrieselt und danach gleichmäßig durch eine starke walzenartige Holzmangel gezogen. Hierbei kontrahiert sich die Masse genügend und wird soweit vom Wasser befreit, daß sie direkt zum Trockenraum geführt werden kann. Dieses in allen Teilen schön durchgebildete Verfahren scheint allmählich das ihm zukommende allgemeine Interesse zu gewinnen.

Daß bei allen Arbeitsarten, die bei diesen zu 3 geschilderten, großtechnischen Arbeitsweg ausgeführt werden müssen, allergrößte und peinlichste Sauberkeit zu herrschen hat, braucht heute kaum noch gesagt zu werden. Sehr eingehend berichtet über alle diesbezügl. Einzelheiten und Erfordernisse Sandmann in seinem Artikel im Tropenpflanzer 1910 (Gefahren, Fehler und Verbesserungen in der Kautschukproduktion Asiens). Da dies nicht oft genug geschehen kann, sei auch an dieser Stelle nochmals mit größter Schärfe darauf hingewiesen, daß es geradezu als ein Verbrechen gegen die Entwicklung des Plantagenkautschuks angesehen werden muß, wenn bei der Aufbereitung Kupfer oder Kupferlegierungen in irgend einer Weise mit der Milch oder dem Kautschuk in Berührung kommen. Picht gibt in der Broschüre über seine Reise nach Ceylon und Indien an, daß er noch die Verwendung von Messingsieben und Bronzewalzen gesehen habe und empfiehlt diese Apparate geradezu. Solche kupferhaltigen Instrumente können einige Zeit hindurch harmlos bleiben und

[1]) Gut konstruierte Räucherhäuser waren auf der letzten Londoner Ausstellung von Bridge & Shaw gezeigt. Auf das Beachtliche der Nachräucherung und die ihm daneben anhaftenden Mängel ist w. O hingewiesen. Ich möchte bei dem jetzigen Waschsystem draußen die Räucherung eher empfehlen wie verwerfen. Das System an sich aber halte ich für ein im Grunde verfehltes.



dann bei Beginn der Abnutzung zu verheerenden Schäden führen. Bei säurehaltigen oder mit Säure versetzten Milchsäften ist die Gefahr natürlich doppelt groß. Ferner muß der Verwendung von billigen Eisenwalzen entschieden widerraten werden, weil ein weicher Guß sich abnützt und abschleift. Hierbei kann es vorkommen, daß Eisenteilchen und lösliche Eisensalze (Azetate etc.) in die Kautschukmasse hineinkommen. Diese können gleichfalls einmal bei der Verarbeitung und Lagerung der Kautschukwaren außerordentlich schädlich wirken.

Es mögen kurz hier eine Anzahl von Chemikalien und Remedien aufgezählt werden, welche alle mit mehr oder weniger gutem Gewissen, für die Kautschukgewinnung empfohlen wurden. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure und die homologen Säuren dieser Reihe, Zitronensäure, Weinsäure etc. und Früchte und Pflanzensäfte, welche Säuren enthalten.[1]) Ferner gerbstoffhaltige Pflanzensäfte und Pflanzenabkochungen, weiter Phenole und Kreosote, soweit sie mehr oder weniger rein, mehr oder weniger richtig benannt an den Markt gebracht werden. Zur gleichen chemischen Gruppierung gehören auch die anderen Alkohole aus der Fettreihe. Endlich für einen Spezialzweck sei Formalin als recht bewährt zu nennen.

Von den anorganischen Produkten sind außer dem allgemein als schädlich wirkend erkannten Alaun, eine Anzahl dem Kautschuk gegenüber als indifferent erwiesene Salze zu nennen, zu diesen gehört nicht das Kochsalz. Indifferenter, ja sogar harmlos erscheint das Kalziumchlorid zu sein. Metallsalze sollte man prinzipiell vermeiden, besonders Eisen, Mangan, Kupfer, Quecksilber-Salze etc. Von den anorganischen Säuren sind Fluorwasserstoffsäure (Purub) und Kohlensäure neuerdings viel genannt und soweit bisher erwiesen nicht nur harmlos, sondern sogar sehr günstig. Skeptisch sollte man der allgemeinen Anwendung von Schwefelsäure und Salzsäure gegenüberstehen. Eine ganze Anzahl von Produkten wird mit sehr schönen Namen in die Welt geschickt, oft verbergen sich hinter denselben recht einfache und bekannte Substanzen. Es ist nicht der Platz an dieser Stelle, auf all diese Dinge einzugehen. Man soll allem Neuen gegenüber, das in der Einleitung als allgemein gültig Dargestellte abwägen und dann unbedingt seine Versuche machen, wenn auch der Preis entsprechend ist. Die aus neuen Koagulationsmitteln hergestellten Proben sollte man aber nicht auf den offenen Markt, sondern erst in eine Versuchsanstalt bringen. Groß ist die Zahl der Geheimmittel. Zu nennen ist Pinto's Lactina, Cauchina und Seringuina. Ersteres dient zur Gewinnung von Hevea, das zweite für Castilloa-Kautschuk. Die letztere Substanz soll hingegen die Koagulation und damit die Bildung von Sernamby im Sammelgefäß verhindern. Einige kleine Proben, welche jetzt in London gezeigt wurden als Produkte dieser Arbeitsweisen, waren äußerlich schön. Genannt seien noch Pracol, Martinol, Coalatex, Purae u. a. Manche von den schönen Geheimmitteln sind übrigens wohl nicht aus betrügerischen Absichten heraus erfunden, sondern weil die Erfinder der Materie als Fremdlinge gegenüber stehen, die glauben, mit einem Fingerstrich einer Industrie die Augen öffnen zu können.

4. Die mechanische Abscheidungsart.

In gewisser Weise gehören zu den mechanischen Abscheidungsverfahren auch diejenigen, welche vorher unter den Trockenverfahren mit aufgeführt wurden und darauf basieren, daß das Serum mechanisch durch poröse Substanzen, wie Ton, Lehm, Holz, Erde etc. von Kautschuk abgezogen wird. Die große Bedeutung und die weitgehende Anwendung dieser Arbeitsweise ist bereits vorher dargestellt worden. Das eigentliche mechanische Abscheidungsverfahren für Kautschuksubstanz aus Latex ist aber das Zentrifugalverfahren. Bereits in dem Teil, welcher die patentierten Verfahren darstellte, ist unter 1 eine Zentrifuge beschrieben worden. Inwieweit und ob dieselbe praktischen Eingang in die Technik gefunden hat, ist diesseits nicht bekannt geworden. Erheblich kann jedenfalls die Verwendung dieses immerhin schon recht betagten Patentes nicht gewesen sein. Aussicht auf Verwendung hat das in London auf der letzten internationalen Ausstellung gezeigte Zentrifugalverfahren von Smith. Eine gute Bedeutung scheint die Smithzentrifuge für Ficusmilch zu haben. Auch für Hevea scheint sich diese Zentrifuge zu bewähren und es kann wohl einiges aus dieser Arbeitsweise erwartet werden, welche dem gleichfalls unter I in Teil I beschriebenen Smith Zentrifugalverfahren gegenüber eine weitere Neuerung darstellt. Bei Verwendung von Hevealatex ist es erforderlich, vor der Zentrifugierung Säure zuzusetzen. Tatsächliche Anwendung gefunden hat in Ceylon für die Heveakautschukgewinnung, bisher, wenn auch nur in bescheidenen Grenzen, das Michieverfahren, welches tatsächlich eine Kombination von Zentrifugal- und Zentripedalverfahren darstellt.

Wieder ein anderes mechanisches Abscheidungsverfahren ist dasjenige, welches zur Ficuskoagulation in größtem Maßstabe in den holländischen Kolonien angewandt wird. Der durch Seihen von mechanischen Verunreinigungen befreite Milchsaft wird durch Rühren oder Schlagen mit der Rute oder einem starken Quirl zur Abscheidung gebracht. Dieses Verfahren ist bis vor einiger Zeit ziemlich langwierig gewesen; als man dann zufällig fand, daß beim Zusetzen von angedickten, gealterten, rahmartigen Ausscheidungen aus gestandener Milch zu frischem Latex und darauf folgendem Schlagen, die Abscheidung außerordentlich schnell vor sich ging, wurde diese Arbeitsweise von neuem befruchtet. Man verwandte sie gern, weil sie bei geringen Kosten zur vollständigen Abscheidung eines relativ guten Produktes führte. Den aus dem bereits rahmig oder käsig dick gewordenen alten Latex abgeschiedenen Körper, welchen man zur Einleitung der Reaktion anwendet, nennt man Bibit. Es ist hier Pflicht nachzuholen, daß bereits vor einer Anzahl von Jahren Eduardoff die Grundlage für dies Verfahren gab und bewies, indem er die Wirkung des vor der Verfestigung stehenden käsigen Rahmes als eine gewissermaßen Kontaktsubstanz erkannte. Diese Versuche, welche er mit Lianenlatex in Afrika ausgeführt hat, hat er in einer Arbeit in der Gummizeitung (XXIII. S. 809, Nr. 26) veröffentlicht. Es ist hier einmal wieder einer von jenen charakteristischen Beweisen dafür, wie wichtig es auch für den einfachen Praktiker wäre, etwas mehr die z. T. doch recht populäre Literatur zu verfolgen.

Daß die mechanischen Abscheidungsverfahren auf dem verschiedenen spezifischen Gewicht von Serum und Kautschuk beruhen, braucht nicht nochmal besonders hervorgehoben werden. Daß man von den gleichen physikalischen Eigenschaften auch andere und einfachere Anwendung macht, soll der Vollständigkeit wegen und auch wegen der Bedeutung für die Praxis noch erwähnt werden. Daß man genau wie bei der Milch rahmen kann, mag nach dem Vorstehenden als selbstverständlich angesehen werden. Für den anfänglichen Kleinbetrieb war dies der ländlichen Wirtschaft nachgebildete Rahmen in der Satte, dem Teller oder der Form auch noch angängig. Im jetzigen Fabrikationsbetriebe kann man mit derartigen Arbeitsweisen, ganz abgesehen von minderwertigen Produkten, welche erhalten werden, nicht mehr rechnen. Anders ist es mit jenen Verfahren, bei denen man durch Verdünnen mit Wasser zur Abschei-

[1]) Gegen Oxalsäure bestehen gewisse Bedenken deswegen, weil sie die indifferenten Eisensalze aufschließen und in lösliche überführen könnte.



dung von Kautschukrahm kommt. Solche Verfahren sind noch in Gebrauch bei Kickxia und Castilloa und sie werden sich auch für Ficus einführen nach unserem Vorschlage. Die älteren primitiven Verfahren werden sich bei größeren Betrieben nicht auf die Dauer halten können. Interessant ist die Anwendung des Verdünnungsverfahrens bei Castilloa, bei welcher direkt ein Auswässern und Separieren von Fremdsubstanzen, ganz besonders solchen eiweißartiger Natur stattfindet und beabsichtigt wird. (Das Verfahren ist zuerst von Prof. Dammer vorgeschlagen.) Ob dies wirklich zu Gunsten der Kautschukqualität geschieht, soll hier nicht erörtert werden. Einen gewissen Zweifel muß man aber doch wohl hegen, wenn man die Qualität des Plantagencastilloas mit dem des Caucho vergleicht. Die Ausführung des Verfahrens ist folgende: der Latex wird in Fässern mit viel Wasser versetzt, die Fässer werden nun gerollt oder bei entsprechender Aufhängung gedreht, genau so wie man dies heute noch in einigen älteren Fabriken bei Herstellung von Farbstoffen aus Pflanzen sieht. Nach einiger Bewegung wird das Faß zur Ruhe gebracht; relativ schnell scheidet sich der Rahm ab; das Wasser wird abgezogen und durch neues ersetzt. Das Verfahren wird in einer erfahrungsmäßigen Häufigkeit wiederholt, wobei sich der Rahm mehr und mehr verfestigt und schließlich derart zusammenhängend wird, daß er durch die Mangelwalze, Presse oder Heißwasser zur möglichen Kontraktion und Vollverfestigung gebracht werden kann. Dem Plantagencastilloa ist aber bisher nicht zu trauen und es müßte erst noch eine Art der Verfestigung durch eine schnelle und durchgreifende Reaktion gefunden werden, um hier Wandel und annähernde Gleichwertigkeit mit dem Caucho zu erzielen. Von Ohlssen-Seffer, der mitten in dieser hauptsächlich die mexikanischen Pflanzer interessierenden Frage stand, wäre vieles noch zu erwarten gewesen. Leider haben ihn politische Interessen von seinem Arbeitsgebiet abgelenkt und ist er ja wie bekannt, eines der ersten Opfer der Revolution geworden.

Wieder ein anderes Separationsverfahren, bei dem zugleich Verdünnung und Wärme meist neben angepaßten Chemikalien wirken, ist das nach Frank-Marckwald. Es beruht darauf, den Latex in dünnem Strahl in einen sehr großen Ueberschuß von siedendem Wasser zu gießen. Die fast momentan erfolgenden Abscheidungen werden sofort aus dem kochenden Wasser herausgenommen und gewässert oder durch die mangelartige Walze gezogen, um eingeschlossenes Wasser zu entfernen und die Trocknung vorzubereiten. Eventuell können die gewässerten oder gezogenen Platten auch naß zusammengeblockt werden. Bei den verschiedenen Kautschuksorten empfiehlt es sich, angepaßte Säuren (Zitronensäure, Purub etc.) oder andere Chemikalien (bei Kickxia z. B. Formalin) vorher dem verdünnten Latex zuzusetzen. Das wirksame Prinzip ist hier die schnelle und intensiv durchgreifende Verfestigung, bei der wahrscheinlich ein besonders hoher Grad der Polymerisation erreicht wird. Das Eiweiß wird mit abgeschieden; encymatische und baktericide Schädlinge werden weitgehend beseitigt und schädliche Salze bleiben leichter in Lösung. — Dies ist das scheinbar bisher günstigste Verfahren für Kickxia und Ficus. Günstig wirkt es auch, soweit die Erfahrung reicht bei Manihotlatex, der ja gezapft und nach anderer Weise koaguliert in Ostafrika bisher keine erfreulichen Kautschukqualitäten lieferte. Für Castilloa fehlen noch die Erfahrungen.

Mit dem was hier vorgetragen wurde, dürfte z. Z. das Gebiet in großen Zügen durchgangen sein. Die grundlegenden Prinzipien der technischen Kautschukabscheidung sind eingehend besprochen und soweit hier angängig mit Argumenten und Erfahrungen und durch Literaturangaben belegt worden. Gerade die letzten Jahre haben ja Erfahrungen erbracht, die zum weiteren Ausbau und zur Sicherung des wichtigen Gebietes viel beitragen werden. Weitere Mitteilungen sollen folgen, sobald ein weiterer Ausbau vorliegt.

Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschuk.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau. (Fortsetzung.)

Von erheblicher Bedeutung ist die Bauart des Antriebes der Pressen. Für kleine, besonders zu Versuchszwecken dienenden Pressen genügt vollständig der Spindelantrieb ähnlich wie bei einer Kopierpresse. Größere Pressen werden mit mehreren Schraubenspindeln ausgerüstet, die gleichzeitig von Hand angezogen werden. Fig. 10 zeigt eine solche Presse mit 6 Spindeln, wie sie im Betriebe aussieht. Die auf die Spindeln aufgesetzten Schneckenräder enthalten die Spindelmutter und werden mittels Schnecken auf Zwischenwellen durch ein großes schweres Handrad gedreht. Die oben heraustretenden Spindeln sind durch aufgesetzte Hauben geschützt, die Preßplatten sorgfältig mit Wärmeschutzmasse umgeben. Die abgebildete Presse hat eine Plattengröße von 1250 × 2250 mm, also etwa 2,8 qm. Eine solche Presse ist schon kaum mehr von Hand richtig festzuspannen, es sind dazu Handräder von erheblicher Größe erforderlich, das Aufsetzen besonder Hebel auf die Radgriffe oder ähnliche Mittel. Demgemäß werden für solche Pressen meist mechanische Antriebe verwendet, indem die Spindeln durch Riemenscheibenvorgelege oder Elektromotore gedreht werden. Die hierbei nötigen Räderübersetzungen ergeben naturgemäß Kraftverluste, außerdem unterliegen sie ziemlich erheblich der Abnutzung, so daß Klemmungen vorkommen, die leicht zu Brüchen an den verschiedenen Teilen führen. Derartige Uebelstände werden vermieden bei dem hydraulischen Antriebe, dieser kommt daher bei größeren Pressen nahezu allein in Frage. Eine hydraulische Vulkanisierpresse der Bauart von Francis Shaw in Manchester ist aus der Fig. 11 zu ersehen.

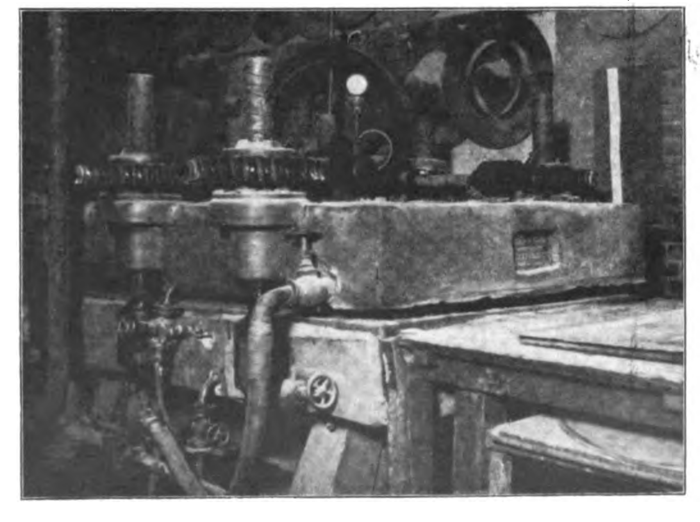


Fig. 10. Vulkanisierpresse mit Spindelantrieb 1250 × 2250 mm Plattengröße.

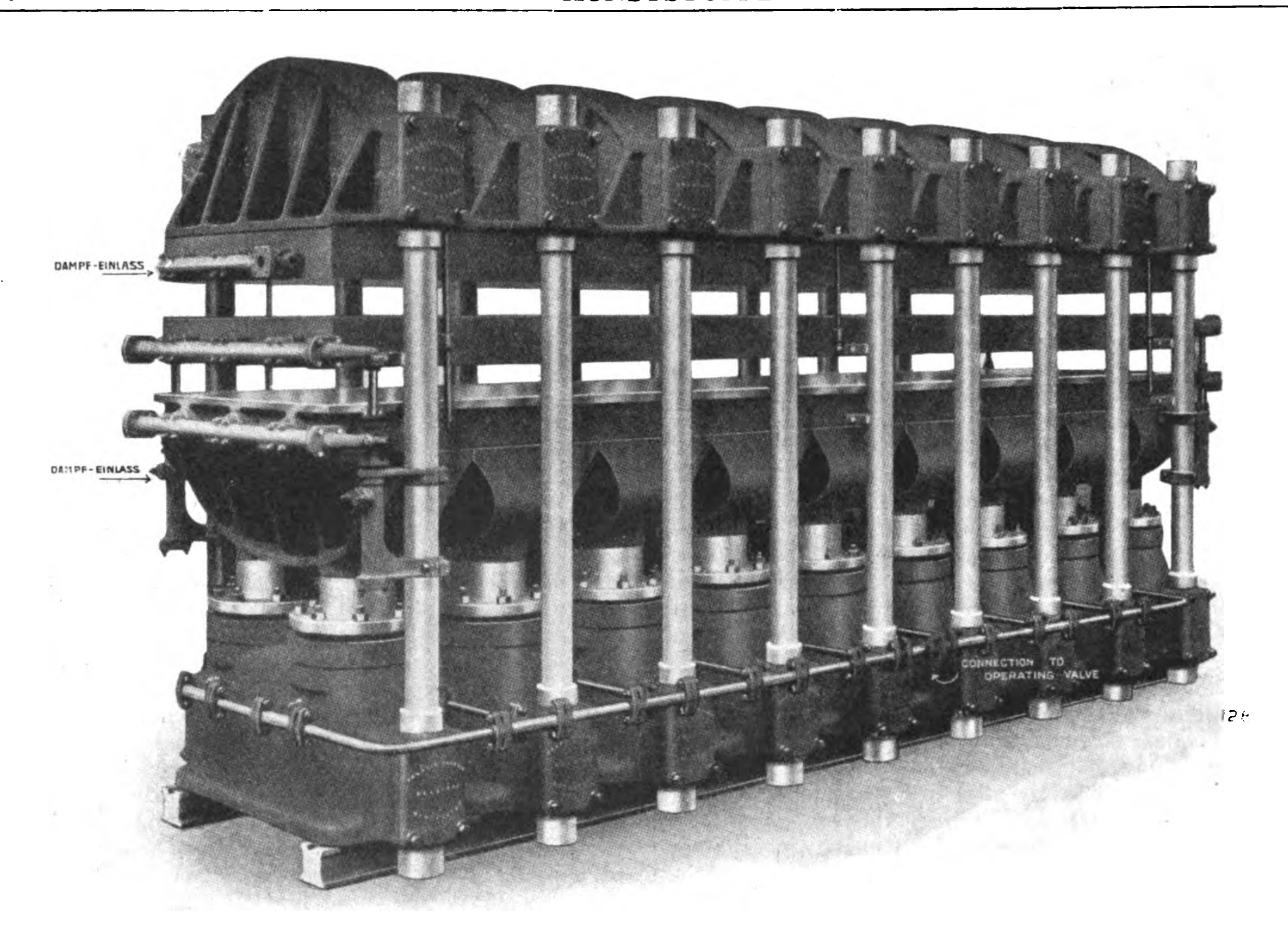


Fig. 11. Hydraulische Vulkanisierpresse von Francis Shaw & Co. Ltd. (Bradford-Manchester). Plattengröße 1370 × 6250 mm.

Die Platten sind ungefähr 1370 mm breit und 6250 mm lang, weisen also eine Fläche von über 8,5 qm auf. Die untere Preßplatte wird von 18 Druckwasserkolben von etwa 300 mm Durchmesser getragen, die einen Gesamtdruck von rund 2000 tons entwickeln können. Dementsprechend ist die Presse äußerst kräftig gebaut und dürfte mit einem Gewicht von etwa 95 tons wohl zu den schwersten Kautschukmaschinen gehören, die überhaupt existieren. Die Einfachheit der ganzen Anordnung und die leichte Art der Inbetriebsetzung machen die hydraulische Presse ganz besonders für Vulkanisierzwecke geeignet, sie wird daher in den verschiedensten Ausführungsformen, von denen einige noch später erläutert werden, benutzt.

Außer dem Spindel- und hydraulischen Antrieb sei

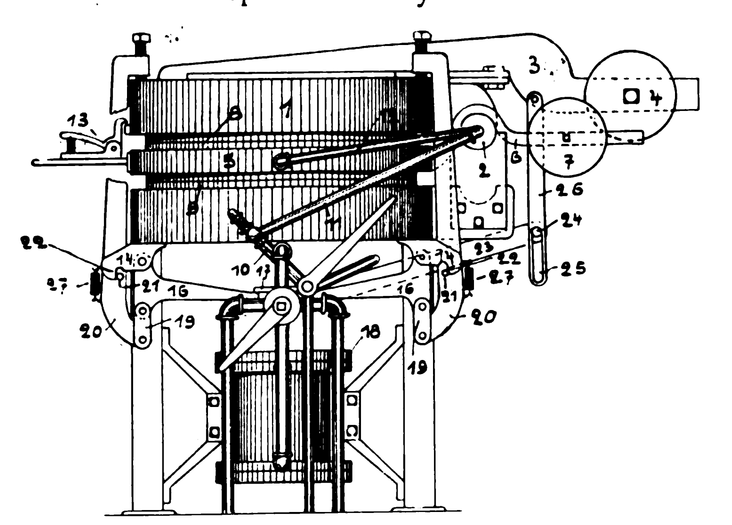


Fig. 12. Vulkanisierpresse mit Hebelantrieb von Seiberling.

schließlich der Hebelantrieb erwähnt. Hierbei wird die bewegliche Platte gegen die feste durch Hebelgestänge gepreßt, die von Hand oder mechanisch bewegt werden. Ein Vertreter dieser Gattung ist beispielsweise in der amerikanischen Patentschrift 617 414 beschrieben. Hierher gehört auch die Presse von Seiberling (amerik. Patent 658 472), von der Fig. 12 eine Ansicht zeigt. Die obere Preßplatte 1 ist um Zapfen 2 drehbar und trägt Arme 3 mit Gewichten 4, durch die das Gewicht der Preßplatte ausgeglichen ist, so daß sie leicht gedreht werden kann. Ebenso ist die Zwischenplatte 5 ausgebildet, deren Arm 6 mit Gewicht 7 sich um Zapfen 2 dreht. Die Vulkanisierformen 8 und 9 bestehen aus zwei Teilen, die an den Preßplatten befestigt sind. Der Heizdampf tritt durch Rohr 10 in die untere Preßplatte, gelangt durch Rohr 11 in den hohlen Zapfen 2 und von hier zur Oberplatte, sowie durch Rohr 12 zur Zwischenplatte 5. Eine Federklemme 13 an der Zwischenplatte greift über einen Ansatz an der Platte 1, so daß die Platte 5 mit der Oberplatte angehoben wird und die untere Form 9 zugänglich wird. Nach Lösen der Klemme kann Platte 5 für sich bewegt werden. An der unteren Platte sind mehrere Arme 14 befestigt, in denen Hebel 16 gelagert sind. Das eine Ende dieser Hebel ist an dem Kopf 17 einer Kolbenstange angelenkt, deren Kolben im Zylinder 18 geführt ist. Das andere Ende ist durch ein Stück 19 mit Armen 20 verbunden, die mit dem oberen Ende, in dem eine Stellschraube sitzt, über die Platte 1 greifen können, während eine an den Lagerarmen 14 angeordnete Feder 27 die Arme 20 stets nach oben zu ziehen sucht, so daß ein an diesen sitzender Zapfen 21 in eine Führung 22 am Arm 14 gezogen wird. An dem Kopf 17 ist weiter ein zweiarmiger Hebel 23 angelenkt, der ebenfalls an der Unterplatte drehbar gelagert ist

und mit einem am freien Ende sitzenden Zapfen 24 in einen Schlitz 25 an der am Arm 3 befestigten Stange 26 greift.

Wird unter den Kolben im Zylinder 18 Preßwasser gelassen, dann geht dieser Kolben und damit der Kopf 17 nach oben. Hierdurch werden die Hebel 16 derart gedreht, daß die Arme 20 unter dem Einfluß der Federn 27 angehoben werden. Hierbei bewegen sich die Zapfen 21 in der Führung 22 nach oben, bis sie gegen das obere lagerartig ausgebildete Ende der Führung treffen. Nunmehr werden die Arme 20, deren oberes Ende mit der Stellschraube von der Preßplatte 1 abgehoben worden ist, um die Zapfen 21 gedreht, so daß sie von der Platte 1 fortschwingen und diese vollständig freigeben. Inzwischen ist der Zapfen 24 des Hebels 23, der beim Aufwärtsbewegen des Kopfes 17 ebenfalls gedreht wurde, an das untere Ende des Schlitzes 25 gelangt, so daß bei weiterer Drehung des Hebels 23 die Stange 26 nach unten gezogen und damit die Platte 1 mit der Zwischenplatte 5 um Zapfen 2 in die Offenstellung gedreht wird. Nach dem Entleeren und Neufüllen der Form 9 und sodann der Form 8 läßt man Preßwasser über den Kolben im Zylinder 18, worauf zunächst die Presse geschlossen wird, dann die Arme 20 in ihre vertikale Lage gedreht und kräftig nach unten gezogen werden, so daß der erforderliche Preßdruck erzeugt wird.

Damit der Kautschuk nicht Schaden erleidet, wenn infolge irgendeiner Störung der Preßdruck nachläßt, hat man vielfach Sicherheitsschrauben angeordnet. Diese sind meist an der festen Preßplatte angelenkt, greifen durch Augen oder in Schlitze der beweglichen Platte und tragen über diesen Muttern, welche, nachdem die Presse geschlossen worden ist, fest angezogen werden.

Weiterhin ist von Wichtigkeit die Ausbildung der Dampfzuleitung zu den beweglichen Preßplatten. Hierzu dienen biegsame Schläuche oder Rohre und durch Gelenke verbundene, oder vertikal in Stopfbüchsen geführte Rohre. Letztere Bauart ist entschieden als die beste zu bezeichnen, da bei richtiger Ausbildung erhebliche Beanspruchungen der dampfdicht zu haltenden Teile nicht auftreten. Bei einer beweglichen Platte sitzt der die Stopfbüchse enthaltende Teil meist an der festen Platte (z. B. Bauart von H. Berstorff in Hannover) und bei einer Zwischenplatte zweckmäßig an dieser (z. B. Konstruktion der Harburger Eisenwerk-A.-G.). Für mehrere Platten empfiehlt sich die Anordnung einer Dampfkammer mit den erforderlichen Stopfbüchsen nebeneinander, in denen die Zuführungsrohre für die einzelnen Platten geführt sind (vgl. die Bauart von Shaw, Fig. 15 auf S. 388 des Jhrg. 1911 der Kunststoffe).

Bei Mehrfachpressen muß die Bewegung der einzelnen Platten voneinander fort begrenzt werden, hierzu verwendet man Schleppschrauben, Leisten mit Schlitzen, in denen an den benachbarten Platten sitzende Stifte geführt sind, oder durch sämtliche Preßplatten hindurchgehende Bolzen, die stufenweise abgesetzt sind, so daß ihr Durchmesser nach unten hin zunimmt, während die Führungsaugen der Preßplatten ebenfalls von oben nach unten hin größere Bohrungen aufweisen, so daß jede Platte nur bis zu einer bestimmten Stelle gesenkt werden kann, dann aber auf der passenden Stufe der Bolzen aufsitzt.

Das Hineinschieben der Vulkanisierformen wird vielfach dadurch erleichtert, daß unter die Formen dünne Walzen gelegt werden. Diese sind beispielsweise in Abbildung 9 links deutlich zu erkennen. Indessen hat man hierfür auch besondere Auszugtische vorgesehen, welche die Form tragen. Auf dem auf einer Seite, oder zweckmäßiger auf beiden Seiten der Presse angeordneten Arbeitstisch befindet sich je eine Platte auf Rollen gelagert, die durch Zahnräder, die in Zahnstangen an der Unterseite der Platte greifen, verschoben werden kann. Die Zahnstangen stehen natürlich sowohl seitlich als auch an den Enden über die Platte der Presse hervor. Bei doppelter Anordnung der Auszugtische kann, während die eine Platte eingefahren ist, auf der anderen eine weitere Form zur Vulkanisation vorbereitet werden, so daß ein nahezu kontinuierliches Arbeiten möglich ist.

Von den sehr zahlreichen Spezialpressen seien zunächst die Pressen mit Streckvorrichtungen erwähnt. Diese dienen vor allem zur Herstellung von Kautschukriemen, die während der Vulkanisierung in gestrecktem Zustande gehalten werden, damit sie sich später im Betriebe nicht zu stark dehnen.

Während die Streckung meist mittels Druckwasserkolben bewirkt wird, werden die Klemmen, welche das zu streckende Riemenstück festhalten, entweder durch Schrauben oder ebenfalls hydraulisch zusammengepreßt. Eine derartige Presse von Shaw zeigt Fig. 13. Diese

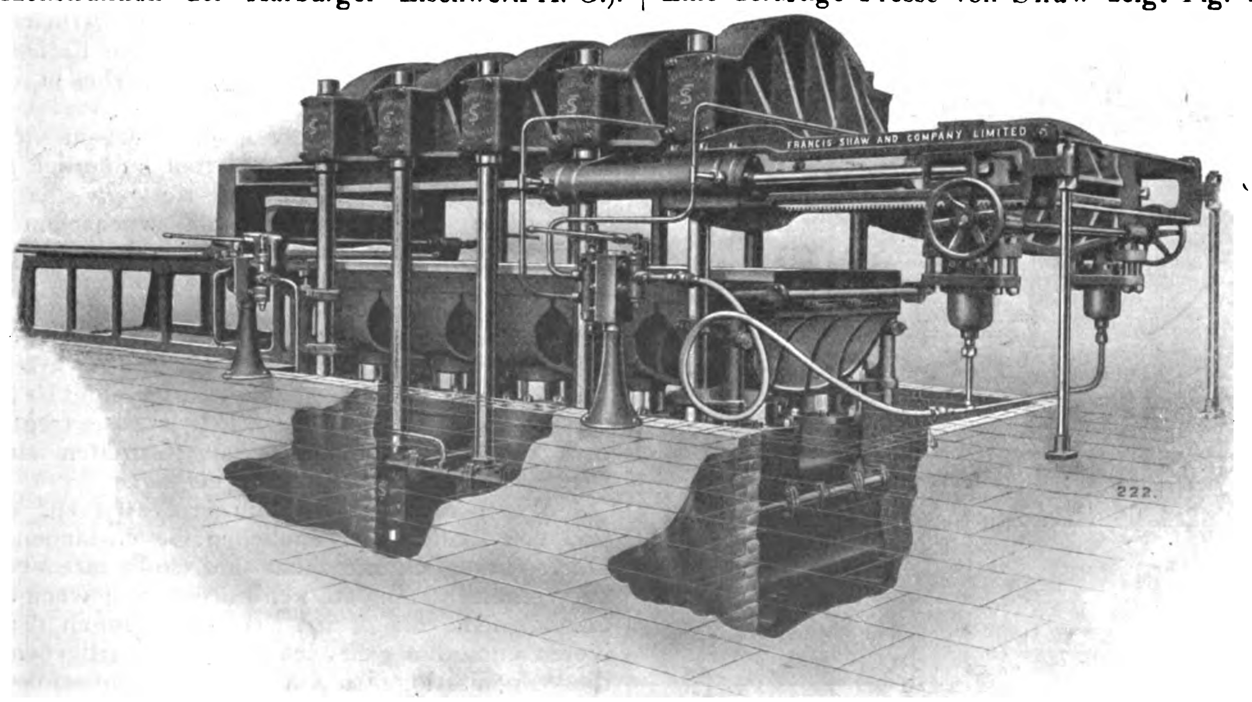


Fig. 13. Hydraulische Presse von Francis Shaw & Co. Ltd. (Bradford-Manchester). Plattengröße 1370 × 3800 mm.

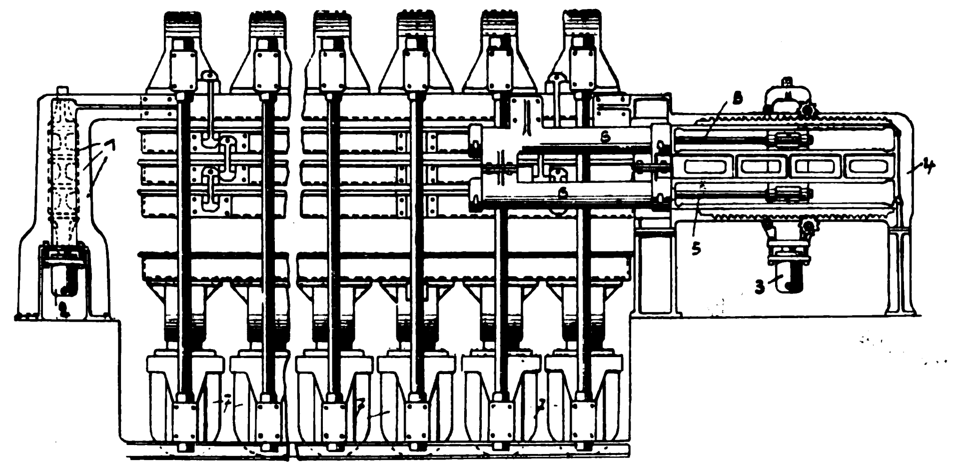


Fig. 14. Mehrfachpresse mit Streckvorrichtung.

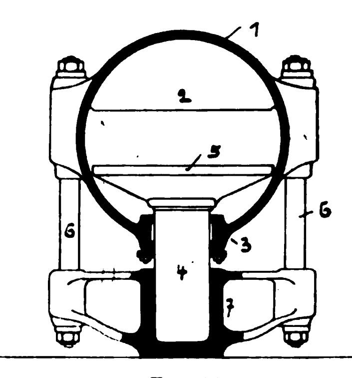


Fig. 16.
Kesselpresse mit liegendem Kessel.

ist 1370 mm breit, 3800 mm lang und besitzt 10 Preßwasserkolben. Die durch Zahnstangentrieb einstellbare Streckvorrichtung hat eine hydraulische Klemme und zwei am Pressenkopf angeordnete Streckzylinder. Auch bei Mehrfachpressen hat man Streckvorrichtungen vorgesehen, so daß mehrere Riemenstücke gleichzeitig vulkanisiert werden können. Aus Fig. 14 ist eine solche Presse mit 3 Zwischenplatten zu ersehen (amerik. Pat. 694087). Die am linken Ende der Presse befindliche Klemme, die mit dem Oberteil der Presse starr verbunden ist, weist Klemmplatten 1 auf, die durch Kolben in den Preßzylindern 2 gegeneinandergepreßt werden können. Eine ähnliche Klemmvorrichtung ist auf dem gegenüberliegenden Ende der Presse angeordnet, nur kann der ganze die Klemmplatten und die Zylinder 3 tragende Rahmen an Führungen am Gestell 4 verschoben werden. An diesem Rahmen, der den üblichen Zahnstangentrieb zeigt, greifen auf jeder Seite der Presse die Kolben 5 von zwei Druckwasserzylindern an. Die Wirkungsweise ist ohne weiteres ersichtlich. Nach dem Einspannen der Riemen werden die Kolben 5 nach rechts in der Figur bewegt, bis die erforderliche Dehnung erhalten ist, hierauf werden die Preßplatten mittels der in den Zylindern 7 befindlichen Kolben gegeneinandergepreßt

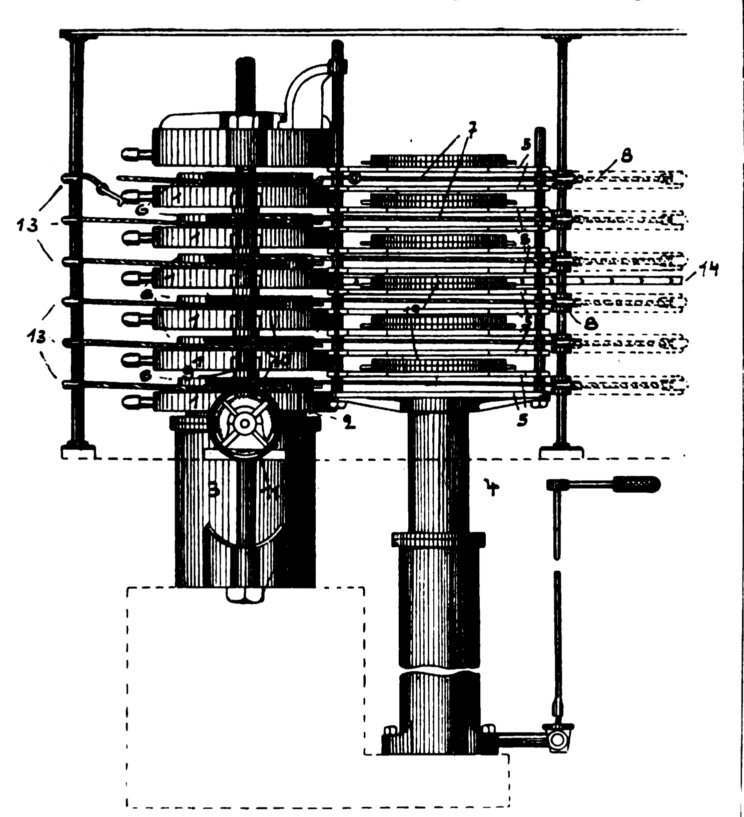


Fig. 15. Mehrfachpresse mit Aus- und Einführungsvorrichtung.

und die Riemen vulkanisiert. Die sämtlichen Platten sind natürlich durch Dampf geheizt.

Schließlich sei noch eine Mehrfachpresse mit Vorrichtung zum Ein- und Ausziehen der Formen erwähnt (Fig. 15). Diese ist vor allem zur Vulkanisation von Radreifen bestimmt und daher mit Platten mit kreisförmigen Arbeitsflächen versehen (amerik. Pat. 652813). Die 6 beweglichen Platten 1 werden von einem Kolben 2 getragen, der sich im Zylinder 3 bewegt. Neben der Presse ist eine hydraulische Hebevorrichtung 4 angeornet, auf der ein Gestell mit 12 Platten 5 befestigt ist, deren Abstand von Oberfläche zu Oberfläche gleich der Hälfte derjenigen der Preßplatten ist. Dieses Gestell kann derart eingestellt werden, daß jede zweite Platte 5 mit je einer Preßplatte 1 in gleicher Ebene liegt. Bei dieser Stellung können die zwischen den Platten 1 befindlichen Formen 6 mittels Seilen 7 herausgezogen werden, die über Rollen an Armen 8 und Scheiben 10 auf einer vertikalen Welle 9 gelegt sind, welche durch das Handrad 11 gedreht werden kann. Auf den zwischen den nunmehr mit Formen beladenen Platten des Gestells befindlichen Platten 5 sind Formen 12 angeordnet, die zur Vulkanisation fertig sind. Durch entsprechendes Senken der Hebevorrichtung 4 werden jetzt diese mit den Platten der Presse in gleiche Ebene gebracht und die Formen 12 an die über die Rollen 13 gelegten Seile gehängt und unter die Presse gezogen, die darauf zur Vulkanisation geschlossen wird. Hierauf bringt man jede Platte 5 mit Form in die Ebene des Arbeitstisches 14 und schiebt die Formen auf diesen zur Entleerung und Neufüllung. Die Arme 8 können hierbei in die punktierte Stellung gedreht werden.

Da die seitlichen Säulen der Pressen vielfach der Einbringung der Kautschukplatten hinderlich sind, dies bei endlosen Ringen sogar verhindern, hat man die Säulen der einen Seite leicht auswechselbar befestigt. Andererseits sind Pressen gebaut worden, deren Platten von drei Seiten zugänglich sind und eine Verbindung zwischen Pressenkopf und Fuß nur an einer einzigen Seite aufweisen. Derartige Maul- oder Schwanenhalspressen bestehen meist aus einem kräftigen Gestell, das oben als Pressenkopf ausgebildet ist und unten den Zylinder der hydraulischen Presse trägt. Besonders für Reparaturarbeiten an Radreifen sind kleine Pressen dieser Bauart recht geeignet.

Wenn auch die Vulkanisierpressen zur Vulkanisation von Platten und ähnlichen Gegenständen geringer Dicke vorzüglich brauchbar sind, so ist ihre Verwendung bei verhältnismäßig starken Formsachen weniger zweckmäßig, denn die freien Seitenwandungen der Formen bieten immerhin erhebliche Abkühlungsflächen, so daß die Vulkanisation nicht völlig gleichmäßig erfolgt. Diesen Mangel hat man dadurch beseitigt, daß man die Presse innerhalb eines Vulkanisierkessels anordnete, wodurch sich die Kesselpresse ergibt. Bei dieser ist natür-

lich eine besondere Heizung der Preßplatten nicht mehr erforderlich, ebenso fallen die geheizten Zwischenplatten fort, statt dessen werden einfache Gitter zwischen die Formen gelegt. Hierbei kann man je nach der Größe des Kessels eine Anzahl von Formen übereinander anordnen. Einen Vertikalschnitt durch eine einfache Kesselpresse mit liegendem Kessel zeigt Fig. 16. An dem Kesselmantel 1 ist oben ein Widerlager 2 vorgesehen, während unten durch Stopfbüchsen 3 die Kolben 4 der hydraulischen Presse in den Kessel geführt sind, wo sie die Platte 5 tragen. Außerhalb des Kessels befinden sich die Säulen 6, welche den Pressenzylinder 7 mit dem Kessel verbinden. Die Formen werden in der üblichen Weise auf der Platte 5 übereinandergelegt, hierauf wird der Kessel geschlossen, mit Dampf gefüllt und die Presse angezogen. Eine ähnliche Einrichtung nur mit obenliegender beweglicher Preßplatte, die durch eine Schraubenspindel bewegt wird, ist diejenige von Clouth (Franz. Ptschr. 340 670).

(Schluß folgt.)

Referate.

Kaiser, Schwerverbrennliche Kinematographen-Films. — („Feuerpolizei".)

Die soziale und nationalökonomische Bedeutung der Kinematographie ist in wenig Jahren eine unerwartet große geworden. Der unerhörte Aufschwung zeigt sich in der stetig anwachsenden Menge der täglich wie Pilze in Stadt und Land hervorschießenden Kinematographentheater, so daß in volkswirtschaftlicher Hinsicht d. h. in Bezug auf den dadurch bewirkten Geldumlauf das „Kino" das eigentliche Theater schon jetzt um vielfaches übertreffen dürfte. Das ist begreiflich, wenn man bedenkt, daß z. B. Berlin bereits 250, Neuyork 300 Kinematographentheater aufweist. Der Weltverbrauch an Films beträgt ungefähr 600 000 m pro Tag im Werte von 250 000 - 300 000 Mark, welche durch die Veredlung bis zum fertigen, im Apparat vorführbaren Film eine Wertsteigerung auf etwa eine halbe Million Mark erfahren. Leider hat Deutschland bislang nur eine unbedeutende Kinematographen- und Filmindustrie. Die Hauptlieferanten sind Amerika und Frankreich. So produziert z. B. eine einzige Verlegerfirma in Frankreich täglich 80 000 m Kinematographenfilms.

Die Herstellung der gebrauchsfertigen Films geschieht z. Zt. in zwei von einander ganz unabhängigen Fabrikationsbetrieben. In dem einen werden die durchsichtigen Folien (Bänder) hergestellt und mit einer lichtempfindlichen, photographischen Schicht versehen. Diese zur Belichtung fertigen Films wurden bis vor wenigen Jahren ausschließlich in Amerika von der bekannten Kodakgesellschaft hergestellt, deren noch kaum erschütterte Monopolstellung ihr unzählige Millionen eingebracht hat. — Die Films werden nun in den Betrieben der Filmverleger im Freien oder in eigens für diesen Zweck errichteten Theatern mit den photographischen Bildern versehen, und man erhält so, wie bei den gewöhnlichen Photographien, einen Negativfilm, von welchem beliebig viele Kopien, Positivfilms, gemacht werden können, welche dann an die Kinematographentheater verkauft oder verliehen werden. Der Sitz dieser Industrie ist in erster Linie Paris (Pathé Frères, Gaumont usw.), dann Amerika. Sehr im Hintertreffen dagegen sind Deutschland und die übrigen Länder. — Von großer Wichtigkeit für einen guten, brauchbaren Film ist die Beschaffenheit der Unterlage, der Folie. Bei einer sehr geringen Dicke (0,15 mm) ist der Film durch das viele Passieren des Kinematographenapparates einer großen mechanischen Beanspruchung unterworfen. Dabei darf der Film nicht reißen, nicht brechen, er muß biegsam und elastisch sein und darf beim Gebrauch nicht die geringste bleibende Formveränderung erleiden. Denn jede derartige Veränderung würde bei der Projektion in 300facher Vergrößerung erscheinen.

Alle diese Eigenschaften zeigt in fast idealer Weise das Zelluloid, und dieses ist bisher auch ausschließlich zur Herstellung von Films verwandt worden. Diesen Vorzügen des Zelluloids steht aber seine außerordentliche Feuergefährlichkeit gegenüber, welche sich daraus erklärt, daß das Zelluloid in der Hauptsache aus Schießbaumwolle besteht, während das übrige Kampfer ist, der zwar nicht explosiv, aber doch leicht brennbar ist. Ein Zelluloidfilm hat also eine ganz ähnliche Zusammensetzung, wie das rauchlose Schießpulver, worauf auch die zahlreichen Kinematographenbrände zurückzuführen sind.

Die Versuche, einen Ersatz für das wegen seiner leichten Entflammbarkeit und Explosionsfähigkeit so gefährliche Zelluloid zu finden, reichen schon weit zurück. Namhafte Chemiker haben sich jahrelang mit der Lösung dieser Aufgabe befaßt, bis es schließlich Dr. A. Eichengrün gelang, in dem Zellit einen Ersatz für das Zelluloid zu schaffen, dem die Nachteile des letzteren zum großen Teil nicht anhaften.

Bei der Herstellung des Zellits ist die explosive Schießbaumwolle (Nitrozellulose) nicht verwendet, sondern durch die Azetylzellulose ersetzt worden, welche, wie alle organischen Substanzen zwar brennbar, aber ziemlich harmlos und ungefährlich ist. Zellit kann daher wohl, etwa wie Holz, entzündet werden, brennt jedoch nur schwer und ist mit Wasser, Sand oder durch Aufwerfen einer Decke leicht zu löschen.

Dieses aus Azetylzellulose hergestellte und ungefährliche Zelluloid ist nun unter mancherlei Namen, wie Zellon, Sicoid usw. zur Herstellung von allerlei Gegenständen, Kämmen, Spielsachen, künstlichen Blumen, glasklaren, unzerbrechlichen Scheiben benutzt worden. Jedoch ist es bis jetzt noch nicht recht gelungen, aus Azetylzellulose einen wirklich brauchbaren Film für Kinematographen zu fabrizieren. Alle diese sogenannten unverbrennlichen Films hatten zwar den gewiß großen Vorzug, daß sie nur schwer verbrennlich waren, waren jedoch in der Praxis nicht zu verwerten. Das lag zum Teil daran, daß sie zu spröde waren und infolgedessen beim öfteren Passieren des Kinematographenapparates und beim Umspulen Risse erhielten, teils waren sie unklar, teils ließen sie sich schwer löten.

Nach weiteren Bemühungen ist es nun den Farbenfabriken vorm. Bayer & Co., Leverkusen, gelungen, aus Azetylzellulose einen dem Zelluloidfilm völlig gleichwertigen, jedoch schwer brennbaren Film herzustellen.

Unter Vermittlung des Branddirektors der Firma vorm. Bayer & Co., Herrn vom Hofe, fanden nun vor einem großen Kreise von Vertretern der Behörden und Interessenten auf der Hauptfeuerwache Hannover, von Herrn Branddirektor Effenberger geleitet und erläutert, sehr interessante Versuche mit Zelluloidfilms und Zellitfilms statt.

Die anzustellenden Versuche nun mußten, soweit dies bei einmaligen Versuchen möglich ist, die volle Gleichwertigkeit des Zellitfilms mit dem Zelluloidfilm hinsichtlich seiner Klarheit, Festigkeit usw. und die Ueberlegenheit des ersteren über den letzteren in feuertechnischer Hinsicht zeigen. — Zu diesem Zwecke wurden zunächst ein Zelluloidfilm, sodann ein Zellitfilm mit der gleichen Aufnahme mittels eines Kinematographenapparates auf eine Wand projiziert. Ein Unterschied in der Klarheit der Bilder war nicht festzustellen. Der Zellitfilm gibt ebenso scharfe und klare Bilder als der Zelluloidfilm. Der Film läßt sich tönen, färben und kolorieren und läßt sich auch mit billigen, leicht erhältlichen Lötmitteln, wie z. B. Eisessig, vorzüglich unter sich und sogar mit dem Zelluloidfilm vereinigen. Die äußere Aehnlichkeit des Zellitfilms mit dem Zelluloidfilm ist so groß, daß derselbe ohne weiteres nicht erkannt werden kann. Die herzustellende Firma hat den Zellitfilm daher mit einer in der Zellitmasse liegenden farbigen Linie am Rande und mit einer teilweisen Bronzierung der Seitenflächen besonders kenntlich gemacht.

Ein weiterer Versuch zeigte, daß ein Zelluloidfilm, welcher in einer sogenannten Sicherheitsblechtrommel entzündet wurde, im Innern der Trommel weiter brannte, wobei sich infolge des Abschlusses der Luft der so überaus gefährliche, giftige Dampf entwickelte. Bei einem folgenden Versuch wurde ein stillstehender Zelluloidfilm dem Lichtkegel der Projektionslampe ausgesetzt. Der Film brannte nach einigen Sekunden, während ein gleicher Versuch mit einem Zellitfilm nur ein Schmelzen des im Bildfenster befindlichen Stückes, aber kein Entflammen hervorrief.

Ferner wurde gezeigt, daß sich ein Stück Zelluloidfilm schon durch Auflegen auf einen geheizten Ofen entzündet, während der Zellitfilm nur schmilzt, aber nicht verbrennt.

Ein weiterer Versuch durch Anhalten einer brennenden Zigarre, die häufige Ursache der Kinematographenbrände, zeigte dasselbe Resultat; der Zelluloidfilm brannte sofort, der Zellitfilm dagegen geriet nur ins Schmelzen.

Sodann wurde eine Rolle Zelluloidfilm in Brand gesetzt und sofort in einen bereit gehaltenen, mit Wasser gefüllten Eimer geworfen. Die Rolle brannte in dem Wasser unter einer heftigen Entwicklung von gelben Dämpfen weiter. Die Dämpfe wurden ebenfalls angezündet und brannten mit heller Flamme. Eine fest gewickelte Rolle Zellitfilm war dagegen überhaupt nicht in Brand zu setzen, wohl aber ein lose aufgeschichteter Haufen Zellitfilm, wenn auch mit großer Mühe. — Derselbe brannte jedoch weit schwerer als ein Haufen Papier und war mit einer geringen Menge Wasser sofort zu löschen. Ein Versuch, den nassen Zellitfilm anzuzünden mißlang trotz aller Bemühungen.

Die angestellten Versuche zeigten einwandfrei, daß der Zellitfilm im Betriebe als ziemlich feuersicher angesehen werden kann. Selbstverständlich werden bei einem großen Feuer etwa lagernde Zellitfilmrollen auch mit verbrennen, da Zellit ja immerhin eine organische Substanz darstellt. Dagegen sind die bei einem Brande von Zelluloidrollen auftretenden Explosionen und die Entwicklung der giftigen mit Kohlenoxyd und Cyan vermischten Dämpfe, die schon



wiederholt Personen und Rettungsmannschaften das Leben gekostet haben, nicht zu befürchten.

Was nun den Preis des Zellitfilm anbetrifft, so stellt sich derselbe allerdings um etwa 10 pCt. höher, als der des Zelluloidfilms. Jedoch dürfte dieser Unterschied gegenüber der damit erzielten Sicherheit nicht allzusehr ins Gewicht fallen. Auch würden sich wohl die Feuerversicherungsgesellschaften, die sich auf die Versicherungen des Zelluloidfilms nicht einließen, gegen eine Versicherung des Zellitfilms wegen ihrer geringen Feuergefährlichkeit nicht ablehnend verhalten.

W. P. Dreaper und J. G. Davis: Physikalische Konstanten von Fasern aus strukturloser Zellulose (Kunstseide). Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, 161 - 65. (1912).

Infolge der fortwährend sich steigernden Produktion von Erzeugnissen aus gelöster und aus Lösung gewonnener Zellulose oder Hydrozellulose oder ähnlicher aus ihrer kollo dalen Lösung wieder erhaltener Stoffe ist eine genauere Kenntnis des physikalischen Verhaltens neben dem chemischen praktisch und theoretisch erwünscht, vor allem zum Vergleich mit den Produkten natürlicher Zellulose oder zum Vergleich mit Metall- oder Quarzfäden. Zur Untersuchung sind natürlich die Garne bequemer und handlicher als die einzelnen kleinen Fasern und das an ersteren gewonnene Resultat auch für die praktische Verarbeitung wichtiger. Indessen wurden Versuche sowohl mit Garnen als mit einzelnen Fasern angestellt. Die Zerreißfestigkeit, ausgedrückt durch das Gewicht in g per cm^2 oder g per Denier, das zum Zerreißen führt, wird durch die Formel $\frac{W_{max.}}{0.7854\ do^2\ n}$ gegeben, wo $W_{max.}$ das zum Zerreißen notwendige Gewicht, do der kleinste Querschnitt einer Faser und n die Anzahl derselben ist. Der wirkliche Wert der Festigkeit weicht im Verhältnis $\left(\frac{do}{d}\right)^2$ von dem obigen ab, wenn d der Querschnitt der Reißfläche ist. Die Zugverlängerung und Elastizität folgt gewissen, für Zellulose charakteristischen Kurven, die an der Elastizitätsgrenze einen Knick zeigen. Die Maximalverlängerung erhält man kurz vor dem Zerreißen. Wirkliche elastische Veränderungen der Länge sind nur vor der Elastizitätsgrenze zu erhalten. Eine andere Längenvergrößerung wird bewirkt durch Verkleinerung des Querschnittes zugunsten der Länge mit zunehmender Belastung. Anderer Art ist wieder die plastische Verlängerung, die Fäden aus duktilen Substanzen wie Metallen zeigen. Die Gesamtverlängerung irgend eines Garns kann sich also aus diesen drei Arten des Längenzuwachses zusammensetzen. Der Elastizitätsmodul ist das Verhältnis von Belastungszuwachs pro cm^2 und Verlängerung pro cm angewandter Fadenlänge. $E = \frac{\Delta W}{a} : \frac{\Delta e}{e}$, wo Δ W Gewichtsvermehrung, a Querschnitt, Δ e Verlängerung und e die Länge des Fadens ist. Eine ganze Reihe von Versuchen existieren bereits, welche die Maximal-Verlängerung, welche fälschlich oft als Elastizität bezeichnet wird, die kurz vor dem Bruch festzustellen ist, in Beziehung zu setzen suchen mit der angewandten Belastung Es zeigte sich, daß das Garn relativ stärker ist, wenn der Querschnitt der einzelnen Fasern geringer ist und jene Maximalverlängerung kleiner wird. Dieses Resultat wurde in einer Reihe von Versuchen mit Garnen derselben Anzahl Fasern aber mit Fasern verschiedenen Durchmessers wieder gewonnen. Das verwendete Garn bestand aus 45 Fasern, deren Größe zwischen 19 und 160 Denier variierte. Bei einem spez. Gewicht = 1,5 berechnet sich der Durchmesser der dünnsten Faser zu 6 μ, woraus ersichtlich ist, daß durchschnittlich die Faser der Kunstseide erheblich dünner ist als die der natürlichen. Die Frage, wie der Faden bei einer gegebenen Materialmenge am stärksten hergestellt werden kann, ist für die Kunstfasernherstellung von großer Wichtigkeit, wo anders wie bei der natürlichen Seide die Faserdicke variiert werden kann, ebenso die damit zusammengehende Frage nach der Verlängerung und Elastizität bei der Spannung. Durch Verwendung einer größeren Anzahl Fasern geringeren Querschnitts wird, wie erwähnt, die Stärke bedeutend erhöht und damit auch die „deckende Kraft", sowie das „Ausspringen" von einzelnen Fasern aus dem Garnfaden nicht mehr von der Wichtigkeit, als wenn die Fasern dick sind und wenige einen Faden bilden. Die durch zwei Versuche neugewonnenen Zahlen zeigt folgende Tabelle;

	Deniers	Zerreißfestigkeit per Denier	Verlängerung % per m
I.	25	2.345	8.67
	50	1.686	10.31
	70	1.695	12.79
	160	1.950	14.14
II.	19.8	1.738	10.20
	30	1.313	11.91
	34	1.267	12.18
	41	1.358	13.71
	50	1.310	15.38

(1 Denier ist 1 g eines Garns, welches 10000 m lang ist). Aus diesen Zahlen und den daraus konstruierbaren Kurven kann gefolgert werden, daß die Verlängerung zusammengesetzter Fäden mit der Faserstärke abnimmt und zwar wird diese Verminderung um so beträchtlicher, je dünner die einzelne Faser wird. Das Gesetz, das die prozentuale Verlängerung mit der Faserstärke verknüpft, ist nahezu eine parabolische Funktion der Art: $l_{Max} = K + C\,(den)^n$, wo K, C und n typische Stoffkonstanten sind. Für den Fall I und II haben die Kurven die Gleichung $l_{Max.} = -5{,}8 + 2.76\,(den)^{0.868}$ und $l_{Max.} = -7{,}5 + 2.90\,(den)^{0.50}$. Für die Zerreißfestigkeit gilt die Beziehung, daß sie zunimmt mit abnehmender Faserstärke und zwar näherungsweise nach der Gesetzmäßigkeit einer Hyperbel $f_{Max.} \cdot (den)^m$ a. konst. = Q wo m und Q wieder für den Stoff charakteristische Konstante bedeuten. Für I und II lautet die Beziehung $f_{Max.} = 9.33\,(den)^{0.425}$ und $f_{Max.} = 4.97\,(den)^{-0.358}$. Diese Resultate lassen sich vielleicht erklären durch die Annahme, daß jede Faser als Oberfläche eine Haut konstanter Dicke hat, nur abhängig von der Fabrikationsart, aber unveränderlich mit dem Querschnitt der Faser selbst. Diese Haut ist härter und zäher als das Innere der Faser, und es ist klar, daß, je verhältnismäßig größer dieser Betrag an stärkerer Haut in einem Faden ist, d. h. je kleiner der Querschnitt der Faser wird, desto größer ist die Stärke und um so kleiner ist die Zugverlängerung. An Stelle jener Oberflächenschicht kann man auch eine Oberflächenkraft annehmen, die so wirkt, als ob eine Haut vorhanden wäre Ist der Durchmesser der Faser δ und das Verhältnis des Hauptquerschnitts t zu dem Querschnitt des Innern = R, so wird für einen Maximalbetrag von R die Faser am stärksten sein. Dies ist der Fall, wenn $t = \vartheta/2$ ist, was aus der Gleichung: $\frac{dR}{d\delta} = \frac{d}{d\vartheta}\left(\frac{4\ (td - t^2)}{\delta^2 - 4\delta t + 4t^2}\right) = O$, folgt. Die Kurven, welche die Verlängerung und die Festigkeit als Funktion der Deniers ausdrücken, verlaufen für diesen Wert $t = \delta/2$ am steilsten, für kleinere Werte von t schwächer geneigt, d. h. je dünner die Faser, um so rascher wächst der Einfluß jener Haut und um so geringer ist die Verlängerung. Trägt man in einem Koordinatensystem die Verlängerung als Funktion der Belastung ein, so wird die Kurve um so steiler sein, je dünner die Faser in dem Faden ist. Ferner kann aus den Kurven ersehen werden, welcher Zuwachs der Festigkeit jener angenommenen Haut zuzuschreiben ist, er macht bei einem Faden von 80 Deniers mindestens 38% aus. Im Vergleich mit der Verlängerung, die eine Faser erfährt, zeigt sich, daß die Verlängerung eines zusammengesetzten Fadens derselben Anzahl Deniers fast das Doppelte beträgt, die Differenz zwischen beiden Verlängerungen stellt ein Minimum dar, das erreicht würde, wenn jene Haut ganz verschwände; es beträgt 7% der Gesamtverlängerung. Zum Vergleich mit Metallfasern wurden eine Anzahl Einzelfasern untersucht auf ihre Längenzunahme mit wachsender Belastung. Ein Vergleich ist natürlich bloß mit solchen Metallfasern zulässig, die vollständig wie die Zellulosefäden unkrystallinisch sind, so daß die Oberflächenkräfte vollkommen ununterbrochen zur Wirkung kommen können. Die Zellulosefasern hatten einen Querschnitt von $1{,}65 \cdot 10^{-5}$ und $3{,}29 \cdot 10^{-5}$ Quadratzoll. Die Zerreißbelastung beträgt für die erstere von 200 Deniers 49000, für die zweite von 300 Deniers 42300 M. pro Quadratzoll und die Elastizitätskonstante ergibt sich daraus zu 853000 resp. 781000 M. pro Quadratzoll und ist ungefähr $^1/_{40}$ derjenigen eines Eisenfadens. Friedr. Martin.

Das Zellpech. (Ztschr. f. angew. Chemie, Jahrg. XXV., Heft 2, durch Chemische Revue.)

Im Hamburger Bezirksverein des „Vereins deutscher Chemiker" hielt Dr. Aufhäuser einen Vortrag über Zellpech. Die schwefligsäurehaltige Ablauge, welche bei der Herstellung von Zellulose nach dem Sulfitverfahren in bedeutenden Mengen als Abfallprodukt entstand, war bisher für die Papierfabriken wertlos und führte wegen der Abwässerverunreinigung dauernd seitens der Anwohner zu Klagen und Schadenersatzansprüche. Deshalb lag der Gedanke nahe, zu sehen, ob man nicht auf irgend eine Weise die Ablauge einer technischen Verwendung zuführen könnte. Dr. Trainer setzte diese Idee in die Praxis um, indem er die Ablauge durch Eindampfen in feste Form brachte, ließ sich sein Verfahren patentieren und stellt das feste Produkt, welches den gesetzlich geschützten Namen Zellpech erhalten hat, auf der Gewerkschaft „Picnier" in Walsum a. Rhein fabrikmäßig dar. Das spezifische Gewicht der Ablaugen der Sulfitzellulosefabriken beträgt 1,05, wobei sich ihr Gehalt auf etwa 10% gelöste Stoffe beläuft, unter denen sich 0,32% freie schweflige Säure befinden. Indem man nun das Eindampfen der Lauge bis zur Sirupkonsistenz oder noch weiter bis zur Trockne treibt, gelangt man zu technisch verwertbaren Produkten. Am besten dampft man in kupfernen Gefäßen ein, da bei der Benutzung von eisernen Kochern vorher erst die schweflige Säure durch Kalkmilch abgestumpft werden muß, was die Unannehmlichkeit mit sich bringt, daß leicht Verstopfungen der Leitungen eintreten und daß die eingedickte Lauge oder das Zellpech für manche Zwecke weniger wertvoll wird, weil nur für die Gichtstaubbrikettierung Kalkzusatz von Nutzen ist. In Kästnerschen Apparaten, die in sechs Stufen mit Unterdruck arbeiten, nimmt man in Walsum das Eindicken vor und gewinnt nach einem Zeitraum von 3 Stunden eine Lauge von der Konzentration von 35° Bé. Sie besteht aus etwa 28,9% Wasser, 4,0% unlöslichen Stoffen und 57,1% löslichen, welch letztere organischer Natur sind und in tanninähnliche und andersartige Substanzen unterschieden werden. Will man festes Zellpech gewinnen, so werden dampfgeheizte Trommeln zum weiteren Eindampfen verwendet, wobei es gelingt, die Konzentration in der ersten Trommel bis auf 60° Bé. zu treiben, während in der zweiten schon das feste Zellpech erhalten wird. Dieses ist eine durchscheinende, kolophoniumähnliche Substanz, die beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern sich zersetzt und schließlich, ohne Qualm oder Geruch zu entwickeln, verbrennt Es besteht wahrscheinlich aus Zersetzungsprodukten des Lignins und anderer Substanzen des ursprünglichen rohen Holzstoffes. Thoss in Hamburg hat eine chemische Untersuchung ausgeführt, die folgendes ergeben hat:

	%		Das ist auf 100 Teile aschen- u. wasserfreie Substanz berechnet. %
Wasser	11,32		
Asche	15,03		
Kohlenstoff	36,21		49,17
Wasserstoff	4,44		6,03
Schwefel	3,32	(verbrennbar)	4,51
Stickstoff	0,43		0,58
Sauerstoff	29,25		39,71
	100,00		100,00
Fixer Kohlenstoff		25,70	34,89
Flüchtige Bestandteile		47,95	65,11
(Brennb. Substanz) =		73,65	100,00

Heizwert in Wärmeeinheiten: 3166 Wärmeeinheiten, PS. = 4391 Wärmeeinheiten.

Zusammensetzung und Heizwert kommen also dem des Holzes ziemlich gleich. Das Zellpech ist demnach, als Brennstoff betrachtet, ein holzähnlicher Körper, der die Eigenart besitzt, in Wasser löslich zu sein. In hervorragendem Maße eignet sich das Zellpech vermöge seiner hohen Bindekraft und Klebefähigkeit zur Herstellung von Kohlen- und Metallbriketts. Die Kohlenbriketts wurden bisher fast ausschließlich unter Verwendung von Steinkohlenteerpech erzeugt, welches aber dem Zellpech deshalb unterlegen ist, weil letzteres eine größere Bindefähigkeit sein Eigen nennt, so daß ein geringerer Zusatz davon genügt. Weiter verdient das Zellpech noch den Vorzug vor dem Teer, da es ohne Rauch und Ruß verbrennt, während zugleich sein Staub nicht gesundheitsschädlich ist, aber leider hat es auch Nachteile im Gefolge, die in seiner Wasserlöslichkeit, seinem geringen Heizwert und dem hohen Preise von etwa 40 Mk. für die Tonne bestehen. Wenn das Brikett bald nach seiner Herstellung verbraucht wird, so bildet die Wasserlöslichkeit und damit die Lagerunbeständigkeit des Zellpechs einen erheblichen Nachteil. Es sind indessen Versuche im Gange, wie verlautet mit gutem Erfolg, das Zellpech oder auch nachträglich die mit ihm hergestellten Briketts wasserunlöslich und lagerbeständig zu machen. Für die Brikettierung der sogenannten „Waschberge", das sind große Halden von den bei der Aufbereitung abfallenden aschereichen Koks- und Kohleabfällen mit bedeutendem Brennwert, der sich z. B. in Generatoren noch gut ausnützen läßt, dürfte das Zellpech sich ganz besonders gut eignen. In der Praxis ist der Erfolg auch nicht ausgeblieben und man konnte dabei den besonderen Vorteil einheimsen, daß die Briketts im Feuer nicht so früh auseinanderfielen. Den „Gichtstaub", welcher beim Hochofenprozeß in ziemlichen Mengen abfällt und vermöge seines Eisengehaltes wertvoll ist, bringt man vermittelst Zellpech in die Form von Metallbriketts. Die Gewerkschaft „Deutscher Kaiser" zu Bruchhausen stellt täglich aus etwa 180 t Gichtstaub mit einem Zellpechzusatz von 4,5% derartige Metallbriketts her, die zur „Möllerung" des Hochofens in Menge von ungefähr 15% zugegeben werden. Die eingedickte Lauge läßt sich zur Straßenstaubbekämpfung und für Zwecke der Gerberei benutzen. In Deutschland könnte man jährlich mindestens 500,000 t Zellpech erzeugen. Felix Fritz.

Bücher-Besprechungen.

Die Kunstseide. Von Dr. phil. **Franz Becker.** Mit 142 in den Text gedruckten Abbildungen. — Druck und Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. — Preis Mk. 20.—.

Die wachsende Bedeutung der Kunstseide kommt auch in der Literatur zum Ausdruck. Ein vortreffliches neues Werk, das sich durch streng durchgeführte Anordnung und Darstellung des Stoffes auszeichnet, ist in dem bekannten Verlag von W. Knapp vor kurzem erschienen. Das Buch wird eröffnet durch einige allgemeine Kapitel, welche das Eindringen in die späteren speziellen Verfahren sehr erleichtern. In enger Anlehnung an den Spinnvorgang bei der Seidenraupe wird zunächst der künstliche Spinnprozeß in seinen allgemeinen Grundlagen erörtert; es folgt die Besprechung der allgemeinen Apparatur für die Kunstseidefabrikation, welche — von der Filtriervorrichtung für die Spinnlösung bis zur Titriermaschine für die fertige Seide — nach dem Fabrikationsgang vorgeführt wird.

Nach dieser gründlichen Vorbereitung folgt die Abhandlung der drei wichtigen, im großen ausgeübten Verfahren der Nitro-, Kupfer- und Viskose-Seide. An Hand der Patente und nach eigener Erfahrung werden klare Bilder von der Entwicklung und dem Stande der Fabrikationsweisen der einzelnen Gesellschaften gegeben; durch die Weglassung alles Ueberflüssigen bei den Patenten (wie Einleitung etc.) und kurze, prägnante Darstellung und Beschreibung war es ermöglicht, die gesamte Patentliteratur aufs genaueste zu berücksichtigen. Als besonderer Vorzug sind die zahlreich eingeflochtenen kritischen Bemerkungen über den Wert der einzelnen Patente anzusehen. In einigen Kapiteln über Zellulose, Nitrozellulose, Kupferoxydammoniakverbindungen etc. hat Autor sein Bestreben, stets die Grundlagen der Industrie zu berücksichtigen, betätigt.

Bei dem Abschnitt „Eigenschaften der Zelluloseseiden" sind die bisher aufgewandten Bemühungen zur Erhöhung der Wasserfestigkeit der Kunstseiden eingehend und kritisch gewürdigt. — Besonders ausführlich ist auch das aktuelle Problem der Kunstseide aus Azetylzellulose behandelt. — Auch die Bestrebungen, künstliche Seide aus Eiweißkörpern herzustellen, finden entsprechende Würdigung. — Einen Ueberblick über die wirtschaftliche Entwicklung und Bedeutung der Kunstseidenindustrie vermittelt ein besonderes Schlußkapitel, dem noch die nötigen Register zur Erleichterung der Benutzung des Buches folgen. Das Buch kann bestens empfohlen werden, seine Hauptvorzüge sind klare Anordnung, plastische Darstellung, kritische Sichtung und eigene Erfahrungen des Autors. -s.

Die Mercerisation der Baumwolle und die Appretur der mercerisierten Gewebe, von **Paul Gardner**, technischer Chemiker. — Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. — Mit 28 Textfiguren. — Verlag von Julius Springer in Berlin. 1912. — Preis geb. Mk. 9.—.

Das Bestreben, aus Baumwolle seidenglänzende Stoffe herzustellen, hat bekanntlich die Industrie der Kunstseide hervorgerufen und zu großer Entwicklung gebracht; statt die Baumwolle aufzulösen und zu Kunstfäden zu verspinnen, kann man aber auch durch bloße Imprägnierung der Baumwolle und gleichzeitiges Strekken einen glänzenden Faden erzeugen; man nennt letzteres Verfahren Mercerisation. Das Mercerisieren kann nicht nur bei Garnen, sondern auch bei Geweben angewandt werden und ist praktisch von allergrößter Bedeutung. Autor sagt mit Recht in der Einleitung zu seinem Buche, daß keine Neuerung der Textil-Industrie in den letzten Jahren ein gleich lebhaftes Interesse erregte, wie die Erzeugung des seidenähnlichen Glanzes auf Baumwolle durch die Mercerisation in gestrecktem Zustande; die Möglichkeit, mit Hilfe einer relativ sehr einfachen Operation der Baumwolle einen höheren Wert zu verleihen, die Verbesserung der tinktoriellen Eigenschaften und der Festigkeit der mercerisierten Faser — alles trug dazu bei, diesem Verfahren die bedeutende Entwicklung zu sichern.

Der Einfluß der Aetzalkalien auf die Faser wurde im Jahre 1844 von John Mercer entdeckt, als er starke Natronlauge durch Baumwollzeug filtrierte; er fand, daß die Baumwolle (nach Entfernung des Alkalis durch Spülen in Wasser) schwerer und dichter war und größere Anziehungskraft für Farbstoffe zeigte als gewöhnliche Baumwolle. Mercer (nach dem das Verfahren seinen Namen erhielt) arbeitete ohne Strecken, aber auch so legte er dem Verfahren großen Wert bei; er erblickte denselben darin, „die weiß gebleichten Baumwollen- und Leinengewebe zu verdichten und feiner zu machen". Das „Mercerisieren" blieb aber zunächst in seiner Ausführung beschränkt, weil die Baumwolle zu stark in ihren Dimensionen zusammenschrumpfte. Erst die Wahrnehmung, daß durch mechanisches Strecken nicht nur das Eingehen vermieden werden kann, sondern daß auch einzelne Baumwollsorten (speziell langstapelige oder ägyptische Baumwolle) einen erhöhten, der Seide ähnlichen Glanz erlangen, rief das Interesse wieder wach und führte zu erfolgreicher und ausgedehnter Anwendung der Methode. H. A. Lowe hat in seinem englischen Patent 4452/1890 das Mercerisieren in gestrecktem Zustand zuerst beschrieben, sein Verfahren aber nicht zur Anwendung bringen können, wahrscheinlich weil er kein langstapeliges Garn (Makogarn) zum Mercerisieren verwandte. Die Krefelder Firma Thomas & Prévost hat im März 1895 ein Patent nachgesucht zum „Mercerisieren vegetabilischer Fasern in gespanntem Zustande." Im Anfang des Jahres 1896 kam das mercerisierte glanzreiche Garn auf den Markt und erregte sehr großes Aufsehen. Im Jahre 1902 wurden dann — trotz größter Bemühungen — die Patente der Krefelder Firma vom Reichsgericht annulliert und das Mercerisieren in gestrecktem Zustande völlig freigegeben Die einschlägigen Patente und die gerichtlichen Entscheidungen werden ausführlich mitgeteilt und geben ein interessantes Bild eines wichtigen Patentprozesses. Autor schließt das erste Kapitel mit folgenden Ausführungen: „Wenn auch Thomas & Prévost vom patentrechtlichen Standpunkte aus das Erfinderrecht nicht zugesprochen werden konnte, so ist es andrerseits doch nicht fraglich, daß Thomas & Prévost die Erfinder der Herstellung der seidenglänzenden Baumwolle sind; ihnen gebührt das Verdienst, eine neue Industrie, die Hunderte Millionen neue Werte schaffen konnte, ins Leben gerufen zu haben und ihre Erfindung kann zu den bedeutendsten der Textilindustrie gezählt werden."

Die Wichtigkeit der neuen Erfindung machte sich in erster Linie darin geltend, daß sie zu einer großen Anzahl Patente führte; dieselben (vom Jahre 1896 bis Ende 1911) sind in Abschnitt II des Buches zusammengestellt und zwar in folgender Anordnung:

Patente, die sich auf eine Abänderung des Mercerisierverfahrens beziehen,
„ über Garn-Mercerisierungs-Maschinen,
„ „ Stück-Mercerisierungs-Maschinen,
„ „ das Mercerisieren von Ketten,
„ „ das Mercerisieren von Wirkwaren,
„ „ das Mercerisieren von loser Baumwolle und Kardenband.

Der dritte — von Prof. Dr. W. Herbig in Chemnitz bearbeitete — Abschnitt behandelt: Die Wirkung der Natronlauge auf Baumwolle in physikalischer und chemischer Beziehung und gibt in sehr eingehender Weise die wissenschaftlichen Grundlagen des Verfahrens.

Die Ausführung der Mercerisation in der Praxis wird im vierten Kapitel abgehandelt; zunächst sind die beim Mercerisieren im allgemeinen zu beachtenden Punkte vorangestellt, woran sich das Mercerisieren der Garne, hierauf das der Gewebe anschließt: die in Betracht kommenden Maschinen sind abgebildet und beschrieben. — Eine große Rolle beim Mercerisieren spielt natürlich

die Natronlauge und ihre Rückgewinnung; Abschnitt V bringt hierüber eingehende Angaben. — Der sechste Abschnitt behandelt: die Appretur mercerisierter Gewebe; Autor will aber eigentlich mehr bringen, nämlich das sogen. Finishen der Gewebe ohne Rücksicht auf vorherige Mercerisierung. Tatsächlich gesellt sich zu der Auflösung der Baumwolle und Verspinnen derselben zu Kunstfäden und zur Mercerisierung der Baumwolle als drittes zur Erzeugung von Glanz angewandtes Verfahren: das Finishen. Letzteres kann einfach mechanisch durch Riffelkalander geschehen; die Riffelkalander oder Seidenfinishkalander waren schon im Jahre 1885 von Kirkham vorgeschlagen worden, um (ohne Mercerisierung) Seidenglanz auf Baumwollgeweben zu erzeugen; im Jahre 1894 hat dann Schreiner die Benutzung der Riffelkalander für mercerisierte Gewebe vorgeschlagen, ohne das Kirkhamsche Patent zu kennen; das „Schreinern" ist nach Ansicht des Autors eine selbständige und wichtige Erfindung. Aehnlich wie der Riffelkalander wirkt der Hall- oder Williams-Kalander, der infolge der Verwendung winklig zueinander gestellten Walzen der Ware einen größeren Glanz gibt als die mit parallel gelagerten Walzen arbeitenden Kalander. — In den letzten Jahren hat dann der sogen. Permanent-Finish eine außerordentliche Bedeutung erlangt; er unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Silk-Finish (des Riffelkalanders) hauptsächlich dadurch, daß die Ware viel glanzreicher wird und gegen den Hall-Finish, daß der Glanz beim nassen Bügeln nicht — oder wenigstens nicht so leicht und nicht so vollständig — verschwindet. Die Entwicklung des Permanent-Finish ist — nach Gardner — beiläufig folgende: Die erste Befestigung des Glanzes erfolgte in der Weise, daß das geriffelte, also schon glänzende Gewebe mit feuchten Tüchern gedämpft wurde. Die zweite Methode bestand darin, daß auf das glänzende Gewebe Nitrozellulose (in verschiedenen leichtflüchtigen Mitteln gelöst) aufgetragen wurde; später folgte das Auftragen von Albumin, wodurch zwar ein verminderter Glanz, aber dabei doch auch eine gute Widerstandsfähigkeit gegen feuchtes Bügeln erzielt wird. Zum Schlusse erschien dann der heutige Permanent-Finish, der darauf basiert, daß das vorkalanderte (also das schon glänzende Gewebe) in feuchtem Zustande den Riffelkalander bei hoher Hitze und mit starkem Druck passiert.

Das außerordentlich klar geschriebene, übersichtlich angeordnete und von großer Sachkenntnis auf dem Gebiete (einschließlich der zahlreichen Patentprozesse) zeugende Buch ist — in der schönen Springerschen Ausstattung — sehr zu empfehlen. -s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent Nr. 245575 vom 10. 1. 1911. Dr. Wilhelm Traube in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Zelluloselösungen. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die wäßrigen sowie auch die alkoholischen Lösungen der Alkylendiamine, z. B. des Aethylendiamins, unverhältnismäßig große Mengen Kupferhydroxyd aufzunehmen vermögen. Während zur Lösung eines Molekulargewichtes Kupferhydroyyd auch bei Anwendung hochkonzentrierter Ammoniak- bzw. Aminlösungen sehr viele Molekulargewichte Ammoniak bzw. Amin nötig sind, wird auch in verdünnten, z. B. nur 5 prozentigen wäßrigen Aethylendiaminlösungen ein Molekulargewicht Kupferhydroxyd von nur zwei Molekulargewichten Aethylendiamin in Lösung übergeführt, wodurch sich die Aethylendiaminlösung scharf von der Ammoniaklösung und den Lösungen der Monamine unterscheidet. Es wurde nun weiter gefunden, daß eine wie angegeben, bereitete Kupferhydroxyd-Aethylendiaminlösung ihrerseits Zellulose, Zellulosehydrat, Oxycellulose usw. aufzulösen vermag, ähnlich der Schweizerschen Lösung. Ein weitgehender Unterschied besteht indessen zwischen beiden Lösungen insofern, als für die Auflösung der Zellulose der Prozentgehalt an Ammoniak bei der Schweizerschen Lösung ein sehr hoher sein muß, während der Prozentgehalt der Kupferhydroxyd-Aethylendiaminlösung an Aethylendiamin nur ein sehr geringer zu sein braucht. Schon eine nur 2—3 prozentige, mit Kupferhydroxyd gesättigte Aethylendiaminlösung nimmt Zellulose auf, und bei Anwendung 5 prozentiger, mit Kupferhydrocyd gesättigter Aethylendiaminlösung erhält man mit großer Schnelligkeit Zelluloselösungen von hoher Viskosität. Zur Ausfällung der Zellulose aus einer solchen Lösung bedarf es natürlich nur einer um das Vielfache geringeren Menge Säure als bei Ausfällung der Zellulose aus Schweizerscher Lösung, was auf die Beschaffenheit der ausfallenden Zellulose von erheblichem Einfluß ist.

Beispiel I. Zu 100 Teilen einer 4 prozentigen wäßrigen Aethylendiaminlösung werden 2,5 Teile Kupferhydroxyd gegeben, welche unter Wärmeentwicklung alsbald in Lösung gehen. Nunmehr fügt man zu der dunkelblauen Flüssigkeit etwa 5 Teile Zellulose irgendwelcher Herkunft und erhält nach dem Durcharbeiten des Gemisches eine dicke, homogene, klare Zelluloselösung, die zur weiteren Verwendung bereit ist.

Beispiel II. In 100 Teilen einer 8 prozentigen Aethylendiaminlösung werden 5 Teile Kupferhydrat gelöst und zu der so erhaltenen Flüssigkeit 7—8 Teile Zellulose gefügt, die sich nach gehörigem Durcharbeiten auflösen. Man erhält eine äußerst dicke Flüssigkeit mit einem Gehalt von 7—8 Prozent gelöster Zellulose. Es können z. B. Diamine der aliphatischen Reihe, wie Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin usw., benutzt werden. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29 a und b).

Französisches Patent 435156. D. Lance. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Haaren, Häutchen, Bändern, Geweben, Gazen, Spitzen usw. aus reiner oder mit Zellulose versetzter Seide. Die genannten Produkte werden hergestellt aus Lösungen der Bestandteile natürlicher roher oder gebrauchter Seide aller Art, wilder Seide, Raupenseide oder Spinnenseide, die versponnen, geformt oder gegossen werden mit Hilfe der für diesen Zweck bekannten Vorrichtungen. Die Erfindung beruht auf folgenden Tatsachen: A) Eine ammoniakalische Zinklösung, besonders eine ammoniakalische Zinkkarbonatlösung, löst das Sericin der Seide auf, bringt aber das Fibroin nur zum Quellen, wodurch es leichter zerfällt. Diese Lösung löst Zellulose nicht auf. Ammoniakalische Zinklösungen können daher in der Kälte zum Entbasten von Naturseide verwendet werden, sofern man das Lösungsmittel dann durch Auswaschen entfernt. B) Eine ammoniakalische Nickellösung, besonders eine ammoniakalische Nickelkarbonatlösung, löst in der Kälte Naturseide, Sericin und Fibroin, aber besonders Sericin, sogar stärker als die Zinklösung. Zellulose löst diese Lösung nicht auf. Ammoniakalische Nickellösungen können also zum Entbasten von Seiden in der Kälte verwendet werden, wenn man vorsichtig arbeitet und die Einwirkung nicht zu lange andauern läßt. C) Eine ammoniakalische Kupferlösung, besonders eine ammoniakalische Kupferkarbonatlösung, löst in der Kälte Rohseide, Sericin und Fibroin, wie Zellulose, aber ihre lösende Wirkung auf Sericin ist viel langsamer als die der vorhergehenden Lösung, besonders schnell löst sie Fibroin oder Zellulose. Die drei Metalle Zink, Nickel und Kupfer haben, als Karbonate in Ammoniak gelöst, eine lösende Wirkung für den äußeren Teil der Seidenfaser, das Sericin oder oxydierte Fibroin. Nickel und Kupfer wirken unter denselben Bedingungen auch auf Fibroin ein. Kupfer allein löst Fibroin und Zellulose. D) Entschält man natürliche Seide mit ammoniakalischer Zinkkarbonatlösung, oder tränkt man entschälte Seide mit solcher Lösung, so löst sie sich viel schneller in Nickel- oder Kupferlösung, als wenn man allein mit diesen Lösungen arbeitet und mit nicht mit Zinklösung getränkter Seide. E) Will man Naturseide in Lösung bringen, so verwendet man vorteilhafter gemischte Nickel-Kupfer- oder Nickel-Zink-Kupferlösungen als Nickel- oder Kupferlösungen. F) Will man entschälte Seide in Lösung bringen, so benutzt man, wenn man nur ein Metall haben will, besser Kupfer- als Nickellösungen, weil Kupferlösungen mehr Fibroin zu lösen gestatten. Da aber Kupferkarbonat in reinem Ammoniak ebenso löslich ist wie in Ammoniak, welches mit Nickelkarbonat gesättigt ist, und das Lösungsvermögen der beiden Metalle gegenüber entschälter Seide sich ergänzt, so kann es für die Fadenbildung von Interesse sein, gemischte ammoniakalische Lösungen von Nickel- und Kupferkarbonat zu verwenden, die die beiden Metalle in stärkster Konzentration enthalten. Man löst dann zuerst Nickelkarbonat in Ammoniak, indem man die Flüssigkeit bis zur Sättigung mit Ammoniakgas behandelt, dann gibt man unter fortgesetztem Ammoniakeinleiten das Kupferkarbonat zu. Man erhält so die stärkste Seiden- oder Zelluloselösung. Beim Lösen entschälter Seide ist es vorteilhaft, die Faser in ammoniakalischer Zinkkarbonatlösung zu weichen oder diese ammoniakalische Lösung der gemischten Lösung zuzusetzen. G) Zur Trennung von Seide und Wolle in Geweben behandelt man den Stoff mit Kupfer-Nickellösung, die die Seide, entschälte oder nicht entschälte, auflöst, die Wolle aber nicht. Will man Seide von Baumwolle trennen, so kann man Kupferlösung nicht benutzen, sondern muß Nickellösung nehmen. Zweckmäßig entbastet man vorher die Seide nach den oben angegebenen Verfahren. H) Ammoniakalische Kupferlösungen lösen Zellulose, man kann also einer Seidenlösung jede Menge Zellulose zusetzen, indem man entweder Zellulose gleichzeitig, vor oder nach der Seide löst oder indem man einer Seidenlösung eine besonders hergestellte Zelluloselösung zusetzt. I) Rohe Seide enthält nie weniger als 30% Sericin. Dies ist ein in Wasser teilweise löslicher Gummi, der die Festigkeit der Seide nicht erhöht. Um einen reinen Fibroinfaden zu erhalten, ist es angezeigt, die zur Fadenbildung dienende Seide so vollkommen wie möglich zu entbasten. Hat man mit ammoniakalischen Zinklösungen entbastet, so ist es zweckmäßig, den Fibroinfaden wieder mit einer Sericinhaut zu überziehen, indem man ihn in die Lösung eintaucht, die zum Entbasten gedient hat. Da Sericin oxydiertes Fibroin ist, ist es vorteilhaft, es mit Zink oder Aluminium zu reduzieren und es dann den Spinnlösungen zuzusetzen, besonders Lösungen von Seide und Zellulose. K) Die reinen oder gemischten Seidenlösungen können zum Beschweren von Kunstseidefäden, Geweben aus Naturseide, Fäden oder Geweben aus Hanf, Leinen, Ramie oder Baumwolle, gewöhnlichen oder mercerisierten, dienen. L) Statt des Ammoniaks lassen sich Methylamine oder Gemische von Methylaminen mit Ammoniak zur Herstellung der ammoniakalischen Metallsalzlösungen benutzen. Die Herstellung der zur Fadenbildung dienenden Lösungen geschieht in geschlossenen, mit Rührwerk versehenen Gefäßen, das Verspinnen nach den in der Kunstseidenindustrie üblichen Verfahren. Als Fällbäder dienen saure Lösungen, zum Beispiel verdünnte Salzsäure, die freies Chlor enthält, welches den Faden bei seiner Bildung bleicht. Bei Verwendung von Schwefelsäure oder Essigsäure setzt man auch Wasserstoffsuperoxyd zu. Die Wiedergewinnung der Lösungsmittel geschieht in bekannter Weise. Um Produkte von gleichmäßiger Beschaffenheit und Wider-



standsfähigkeit zu erhalten, ist es zweckmäßig, den Gehalt der Fällbäder an Säure gleichmäßig zu halten. Die Metalle und das Ammoniak werden in folgender Weise wiedergewonnen. Die Metalle werden mit Schwefelnatrium gefällt und die abfiltrierte Flüssigkeit mit Kalkmilch in einer Destillationskolonne versetzt. Zum Fällen benutzte Essigsäure wird nach dem Abtreiben des Ammoniaks als essigsaurer Kalk abgezogen, das Ammoniak wird in einer zweiten Kolonne entwässert und wieder verwendet. S

Französisches Patent Nr. 435989. C. M. Sanlaville. Verfahren zur Herstellung eines Haarersatzes. Die Erfindung betrifft die Herstellung eines Ersatzes für tierisches Haar aus pflanzlichen Stoffen, der das Tierhaar in allen seinen Anwendungsweisen ersetzen soll, besonders bei der Geschirrmacherei, Sattlerei, Tapezierarbeiten, im Wagenbau und bei der Herstellung von Polstern. Das nach der Erfindung hergestellte Produkt hat vor tierischem Haar den Vorzug der Billigkeit, der Staubfreiheit, es ist haltbar, hat eine lange Faser und einen angenehmen, kräftigen Griff. Zur Herstellung des Haarersatzes dienen Alfa- und Agavefasern, von denen man 100 kg in getrocknetem bzw. entbastetem Zustande in einem Autoklaven mit 1500 l Wasser und 23 l Natronlauge von 36° B. 6 Stunden lang bei etwa 3 Atm. kocht. Nach dem Fallen des Druckes entleert man den Autoklaven und wäscht mit viel Wasser aus. Diese Behandlung hat den Zweck, die Faser zu reinigen und sie für die spätere Behandlung geeigneter zu machen. Die weitere Behandlung ist verschieden, je nachdem man rohes, gebleichtes oder gelocktes Kunsthaar erzielen will. Für rohes Kunsthaar bringt man die mit Natronlauge gekochte Faser in ein Bad, welches auf 100 l Wasser 1 l Schwefelsäure enthält, wäscht dann bis zum Verschwinden der Säure und trocknet. Für gebleichtes Kunsthaar bringt man die Faser nach dem Laugenbade in ein Bad, welches auf 100 l Wasser 600 g Chlorkalk enthält, rührt von Zeit zu Zeit um, spült nach 8 Stunden mit angesäuertem Wasser und trocknet. Zur Herstellung gelockten Haares bringt man die mit Lauge vorbehandelten Fasern in ein kaltes Bad von Natronlauge von 18° B. Darin läßt man sie etwa 1½ Stunden, preßt ab, um die Lauge nach Möglichkeit wiederzugewinnen und behandelt die Faser in der oben angegebenen Weise weiter. In allen Fällen wird die Faser schließlich durch einen Wolf genommen, der die Fasern von einander trennt. S.

Französisches Patent Nr. 436156. Société financière et industrielle. Neue Fäden und Schnüre aus Papier. Die Fäden oder Schnüre werden hergestellt aus gewöhnlichem Papierbrei, dem ein pflanzlicher Gummi, der in Wasser ohne Mitverwendung chemischer Mittel emulgierbar ist, zugesetzt ist. Besonders genannt wird Colocasiagummi, der in Japan ein Handelsprodukt bildet. Außer dem Gummi werden hygroskopische Stoffe wie Glyzerin, Zucker oder Kochsalz zugesetzt, um dem Faden die nötige Feuchtigkeit zu verleihen. Der Zusatz des Gummis geschieht während der Herstellung des Papiers oder zu dem fertigen Papier nach dem Zusatz der hygroskopischen Stoffe und vor der Ueberführung des Stoffes in Fäden. Man kann auch den Faden in der üblichen Weise fertig machen und ihn in die Lösung des pflanzlichen Gummis tauchen und gleichzeitig oder danach oder nach dem Trocknen mit der hygroskopischen Mischung behandeln. Die Menge des Gummis, auf Trockengewicht berechnet, beträgt zweckmäßig ein Zehntel bis die Hälfte des Fadens, an Glyzerin wird dem Faden ein Hundertstel seines Gewichtes zugesetzt. Dem so hergestellten Faden wird beträchtliche mechanische Widerstandsfähigkeit gegen Zug und Abscherung. Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und Wasser nachgerühmt, die mittelts des Fadens hergestellten Stoffe sollen reiß- und knickfest, sowie wasser- und fettdicht sein. Der Faden dient zur Herstellung von Säcken, Planen, Decken, Polster- und Passementerieartikeln, sowie zu Bekleidungszwecken, Schnüren, isolierenden Ueberzügen, Kabeln usw. S.

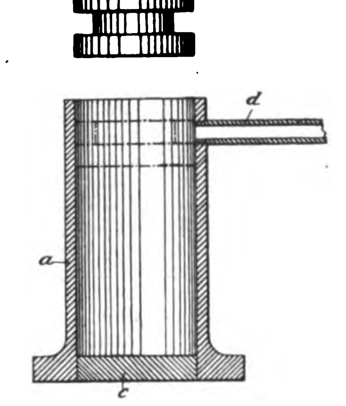
Französisches Patent 436186. J. E. Brandenberger. Zelluloseprodukt zur Nachahmung von Stroh oder anderen in der Putzindustrie verwendeten Stoffen. Eine Zelluloselösung wird in Bandform gefällt und das Band nach dem Fixieren und Trocknen gaufriert oder in anderer Weise verziert. Das Band wird dann in feine Streifen zerschnitten von der Breite, die man für die weitere Verarbeitung haben will. Das Färben und Appretieren des Produktes kann in jeder beliebigen Weise erfolgen. S.

Französisches Patent 436187. J. E. Brandenberger. Zelluloseprodukt zur Nachahmung von Stroh und anderen in der Putzindustrie verwendeten Stoffen. Ein durchbrochenes oder nicht durchbrochenes Gewebe wird auf beiden Seiten mit einer feinen Lage von Zellulose überzogen, die durch Ausfällen einer wäßrigen Zelluloselösung erhalten worden ist. Um die Zelluloseschichten auf dem Gewebe gut haften zu machen, wird ein Klebstoff verwendet und die Lagen werden durch Pressen vereinigt. Das so überzogene Gewebe wird dann in feine Streifen von der gewünschten Breite zerschnitten. Durch Verwendung verschieden hergerichteter Gewebe oder verschiedenartige Nachbehandlung des geklebten Produktes lassen sich die verschiedensten Wirkungen erzielen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R. Patent Nr. 243347 vom 14. 1. 1911. Dr. Gustav Koller, Dr. Julius Herbabny und Dr. Oskar Jolles in Wien. Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse. Man vermischt den durch Lösen von Blutkuchen in Alkalien und durch Fällung mit Säure in bekannter Weise erhaltenen Niederschlag mit sulfurierten Oelen und gegebenenfalls mit einer Kautschuklösung und behandelt das Gemisch nach Zusatz von Füllmitteln mit Formaldehyd. Bei der Ausführung des Verfahrens geht man in der Weise vor, daß man eine gewisse Menge, z. B. 50 kg, mit geeigneten Vorrichtungen zerkleinerten Blutkuchens mit etwa 3 l einer Aetznatronlösung von 40° Bé versetzt, das Ganze mit etwa 300 l Wasser verdünnt und hierauf bis zur Lösung erwärmt. In der Lösung werden gegebenenfalls etwa 300 kg unveränderten Blutes eingeführt, und daraufhin wird das Ganze unter ständigem Rühren mit einer Mineralsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Der sich hierbei aus der erhitzten Flüssigkeit abscheidende Blutniederschlag wird in geeigneter Weise abfiltriert. Das ablaufende Filtrat darf keine oder eine nur sehr schwache Eiweißreaktion aufweisen. Vor oder nach der Ausfällung wird die Blutflüssigkeit mit einer entsprechenden Menge — 5 kg — Türkischrotöl vermischt. Unter Umständen empfiehlt es sich, für spezielle Bedarfszwecke noch eine kleine Menge einer etwa 1 prozentigen Lösung von Kautschuk in den üblichen Lösungsmitteln einzurühren. Für den Fall, daß Füllmittel, insbesondere die Rückstände gepreßter Oelsamen, einverleibt werden sollen, werden diese in feinst pulverisierter Form mit Hilfe zweckentsprechender Vorrichtungen in der Masse gleichmäßig verteilt. Selbstverständlich können die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile in weiten Grenzen schwanken. Die so vorbereitete Masse wird entweder vor oder nach erfolgter Pressung der Einwirkung von flüssigem oder gasförmigem Formaldechyd ausgesetzt. Nach dem Trocknen kann die Masse auf beliebige Gebrauchsgegenstände verarbeitet werden. K.

D. R.-Patent Nr. 245640 vom 25. VI. 1909. William Herbert Hyatt in Finsbury, London, und Perey Douglas Penn in South Croydon, Surrey, Engl. Verfahren zum Regenerieren von Kautschuk unter Anwendung von Hitze und Druck. (Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäß dem Unionsvertrage vom 20. März 1883/14 Dezember 1900 die Priorität auf Grund der Anmeldung in England vom 27. Juni 1908 anerkannt.) Ein großer Teil der Schwierigkeit, welchen die Ueberführung von altem vulkanisierten Kautschuk und Vulkanit in neue Formen durch Wärme und Druck darbietet, ist der Anwesenheit von atmosphärischer Luft in dem Alt- oder Abfallmaterial zuzuschreiben. Die eingeschlossene Luft setzt nämlich der unter Anwendung von Druck stattfindenden Vereinigung des Materials zu einer einheitlichen Masse einen mechanischen Widerstand entgegen und besitzt überdies die Neigung, die Oxydation des Materials einzuleiten und zu unterhalten, wenn behufs Erweichung desselben Wärme angewendet wird. Der vorliegenden Erfindung gemäß wird nun das Material, um seine Behandlung zu erleichtern, in einen geschlossenen Behälter gebracht, aus welchem die Luft abgesogen wird. Der Behälter wird in beliebiger Weise erwärmt und das Material einem entsprechenden Druck unterworfen, um eine Masse von homogener Beschaffenheit zu erzeugen. Das Material kann zu Beginn der Behandlung zermahlen oder in kleine Stücke zerschnitten werden, es ist jedoch durchaus nicht nötig, die Zerteilung des Materials weiter zu treiben als bis zur Erzielung von Stücken, die ihre Einführung in die Form oder in einen sonstigen Behälter, in welchem die angegebene Behandlung durchgeführt werden soll, gestatten. Es ist sogar nicht wünschenswert, die sogenannte nervige Struktur des Kautschuks durch zu weit gehendes Zermahlen zu zerstören. Die Abbildung zeigt eine zum Wiederformen von Altkautschuk zu einem zylindrischen Pfropf geeignete Form. *a* ist ein Metallzylinder, in dessen oberes Ende ein Pfropf *b* dicht paßt, während das untere Zylinderende mit einem dicht schließenden abnehmbaren Pfropf *c* versehen ist. *d* ist ein Ansatzrohr, durch welches die Luft aus dem Zylinder *a* abgesogen werden kann. Nachdem der Boden des Zylinders mittels des Pfropfes *c* verschlossen worden ist, wird der zermahlene oder sonstwie zerkleinerte Kautschuk in den Zylinder eingebracht und der Pfropf *b* teilweise in das obere Ende desselben eingeführt. Inzwischen wird an das Rohr *d* eine Saugpumpe angeschlossen und die Luft abgesogen. Zum Erhitzen des Zylinders kann heißer Sand oder eine sonstige geeignete Wärmequelle dienen. Auf den oberen Pfropf *b* kann mittels einer Schraube ein entsprechender Druck ausgeübt werden, durch welchen der Pfropf allmählich auf die Kautschukmasse heruntergepreßt und diese veranlaßt wird, sich zu einem einheitlichen Stück zu vereinigen, welches nach dem Erkalten als elastischer homogener Block der Form zu entnehmen ist. Es wurde gefunden, daß bei Anwendung des Vakuums alter vulkanisierter Kautschuk und Hartkautschuk bei Temperaturen von 150 bis 200° C. für das Erweichen unter Druck genügen. K.



D. R.-Patent Nr. 245726 vom 20. XII. 1910. Rudolf Rausch in Wien. Verfahren zur Herstellung eines Er-

satzmittels für Schildpatt, Horn oder dergl. Klauen- und Hornabfälle werden in Stücken in einer Pottaschenlauge entfettet, aufgelockert und dann mittels Bürsten, am zweckmäßigsten mittels rotierender Metallbürsten, gereinigt. Sodann wird der Stoff zerkleinert und gut gewaschen. Hierauf wird das Material einer leichten Pressung unterzogen, um Wasser daraus zu entfernen. Nach dem Trocknen wird der Stoff gefärbt. Die Färbung kann aber auch in Form einer Beizung der noch nicht ganz fertig gepreßten, porösen Platten vorgenommen werden, da die Farbe die noch porösen Platten leichter durchdringt. Wenn der Stoff in dieser Art fertiggestellt ist, wird er in Wasser getaucht, darin etwa 12 Stunden liegen gelassen und sodann ohne Anwendung von Bindemitteln bei einer Temperatur von 100 bis 150° C. einem Druck von 150 bis 200 Atm. ausgesetzt. Die so erhaltenen Platten werden in eine 20- bis 40%ige wässerige Lösung von Weinsteinsäure gelegt und etwa 6 Stunden darin gelassen. Nachher werden die Platten je nach ihrer Dicke 6 bis 12 Stunden lang in ein Glyzerinbad gelegt, wobei ein Teil des Glyzerins in die Platten eindringt. Um ein vollständiges Eindringen des Glyzerins zu ermöglichen, müssen die Platten nochmals zwischen Preßplatten, die auf 40 bis 50° erwärmt sind, gepreßt werden. Dadurch erhalten die Platten die nötige Elastizität. Das so erzielte Material ist vollständig homogen und nahezu durchsichtig, während nach den bekannten Verfahren nur eine schwarze oder braune Masse erzielt werden konnte, die nicht transparent und auch nicht genügend elastisch ist, so daß sie leicht rissig wird und sich schlecht zur Verarbeitung eignet. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Zusammenschlußbestrebungen in der Kunstseide-Industrie. Die in letzter Zeit von mehreren Seiten gebrachte Meldung, daß Bestrebungen in der Schwebe seien, alle europäischen Kunstseidefabriken zu einem Kartell zusammenzuschließen, eilen den Tatsachen voraus. Seit Mitte vergangenen Jahres wurden zwischen der Gruppe der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld, mit Tochter-Unternehmungen in Oesterreich, Frankreich und England der Gruppe der Soie de Viscose in Paris mit Zweiggesellschaften in Belgien, Italien, Spanien, Rußland und der Schweiz und der englischen Firma Corutauld & Co. in Coventry mit einer Zweigniederlassung in den Vereinigten Staaten Verhandlungen gepflogen, die die Herbeiführung einer Interessen-Gemeinschaft zum Austausch der Patente, technischer Erfahrungen und Verbesserungen bezwecken. Da alle drei genannten Gruppen, außer andern ihnen zur Verfügung stehenden Verfahren, Patente besitzen, die als Ausgangspunkt zur Herstellung von Kunstseide das Viscoseverfahren haben, so war damit eine natürliche Grundlage für Verhandlungen gegeben, die über technische Fragen hinaus auch zu Verständigungen über die Preispolitik und über die Absatz- und Erzeugungs-Verhältnisse führten. Wenn auch, soweit wir unterrichtet sind, der endgültige Abschluß der Verträge erst in der nächsten Zeit zu erwarten ist und dann auch erst zu ersehen sein wird, wie weit die Kartellierung durchgeführt ist, so wird doch bereits seit dem 1. Januar die Geschäftshandhabung der in Frage kommenden Gesellschaften nach den Grundsätzen der erzielten Vereinbarungen geführt. Die Interessengemeinschaft umfaßt also den weitaus größten Teil der Fabriken, die nach dem Glanzstoff- und nach dem Viscose-Verfahren arbeiten. Abseits dieses Zusammenschlusses stehen die Nitro-Kunstseidefabriken, die in Deutschland, Frankreich, Italien, Rußland und besonders in Belgien Betriebsstätten besitzen. Es hat sich gezeigt, daß das Nitro-Verfahren in den meisten Ländern von neuen Methoden hinsichtlich der Herstellungskosten überholt ist, und daß eigentlich nur die belgischen Fabriken infolge besonders günstiger Verhältnisse, die hier wiederholt erörtert wurden, wirtschaftlich arbeiten. Ob neue Verfahren, mit deren mehrere Unternehmungen dieser Gruppe nach ihren Verlautbarungen Versuche anstellen, auf die Dauer unbestritten ausgeführt werden können und sich rentabel gestalten lassen, muß abgewartet werden. Trotzdem bilden auch heute die Nitroseidefabriken für den Markt noch einen Faktor, mit dem gerechnet werden muß und es lag daher die Vermutung nahe, daß man auch diese Gruppe in die Kartellierungsbestrebungen hineinbeziehen würde. Verhandlungen nach dieser Richtung haben indessen bisher, wie bereits erwähnt, nicht stattgefunden, und es muß als zweifelhaft angesehen werden, ob vor einer weiteren Klärung der Lage und der Entwicklung des Kunstseidemarktes Neigung dazu vorhanden ist. Zu berücksichtigen ist noch, daß es sich bei einer weiteren Ausdehnung der Interessengemeinschaft zu den bisherigen Gebilden um Vereinbarungen zwischen Gruppen handeln würde, die nach verschiedenen Verfahren arbeiten, was eine Verständigung nicht erleichterte. Zum Schluß müßte auch die Frage aufgeworfen werden, ob einer Industrie, deren Material immer noch erst in der Einführung begriffen und auf neue Verwendungsgebiete angewiesen ist, dessen Platz in der Verarbeitung also noch nicht gefestigt ist, mit einer allgemeinen Kartellierung gedient ist. (Köln. Ztg.)

Kunstseide. Aussichten für 1912. Seit September/Oktober vorigen Jahres wird in Rohware fast nichts mehr gehandelt, weil die maßgebenden Fabriken ihre Riesenproduktionen auf das Jahr 1912 verschlossen haben und weitere Orders nicht mehr annehmen können. Von allen Seiten aber vernimmt man, daß das Jahr 1912 ein der Kunstseide besonders günstiges sein soll. Aus dem Vogtlande und aus dem Wuppertale, den deutschen Hauptzentren des Kunstseidenkonsums wird ein lebhafter Begehr nach diesem Rohmaterial gemeldet, und auch die Weberei hat Kunstseide bedeutend aufgenommen und nimmt große Quantitäten aus dem Markte. Wenn also in der letzten Hälfte des Jahres 1911 beim Fehlen gewisser Abnehmerbranchen die Kunstseidenfabriken in der Lage waren, ihre Produktionen auszuverkaufen, so läßt die Wiederbelebung im Vorjahre fehlender Märkte darauf schließen, daß in diesem Jahre in Kunstseide wieder eine Not eintritt, wie wir sie im Laufe der letzten fünf Jahre zweimal erlebt haben. In günstiger Weise für den Verbrauch unterscheidet sich bis jetzt die diesjährige Hochkonjunktur der Kunstseide von den früheren. Die Kunstseidenfabriken haben trotz größter Anspannung ihrer Betriebe nicht vermocht, die Preise wieder auf ein lohnendes Niveau zu bringen, geschweige denn sie ins Maßlose zu steigern wie früher. Das hat seinen Grund darin, daß die kleineren Zwirner des Erzgebirges, die verhältnismäßig große Quantitäten Kunstseide abzuschließen genötigt sind, aus den verschiedensten Gründen dem Preisdruck ihrer Abnehmer nicht Widerstand genug entgegensetzen können und dadurch veranlaßt werden, so lange ohne Aufschlag zu verkaufen, bis auch das letzte Gramm des noch günstig eingedeckten Quantums dem Käufer ausgeliefert ist. Nur einige seriöse große Zwirnereien setzten einen verhältnismäßig geringen Aufschlag durch, weil sie bei der Größe ihres Bedarfes naturgemäß früher die höheren Forderungen der Kunstseidenfabriken anlegen mußten, als die kleinen Zwirner. Aus diesem Grunde konnten auch die Kunstseidenfabriken nur den verhältnismäßig kleinen Aufschlag von 1 Mk. bis 1,25 Mk. per Kilogramm seit September vor. Jahres durchdrücken und begingen in der Hast der in den letzten Jahren leider eingerissenen Orderjagd den Fehler, sich zu früh auszuverkaufen, weshalb sie von der allgemeinen Marktlage jetzt wenig profitieren können. Derjenige aber, der jetzt noch pro 1912 kaufen muß, wird voraussichtlich diesen Fehler büßen müssen, indem er für die kleinen noch disponiblen Quantitäten höhere Preise bezahlen und sich trotzdem vielleicht noch derjenigen Sorten bedienen muß, die er sonst in seiner Fabrikation nicht mit Vorteil verwenden konnte. Den Kunstseidenfabriken bleibt selbst bei einem weiteren Aufschlag wenig Nutzen. Die unerwartet gekommene Erhöhung des Spirituspreises im Herbst vorigen Jahres hat alles weggenommen. Erst neuerdings meldete die Deutsche Spirituszentrale einen weiteren Aufschlag von 3 Mark per Hektoliter. Das bedeutet für ein Kilo Kunstseide abermals 30 Pfg. Mehrkosten. (Chemn. Tageblatt.)

Gesetze und Verordnungen.

Vorschriften für die Heimarbeit mit Zelluloidwaren. Wie das sächsische Ministerium des Innern in einer Verordnung ausführt, würden in Fabriken hergestellte Zelluloidwaren vielfach durch Heimarbeiter weiter bearbeitet oder verarbeitet Zelluloid sei nicht nur ein überaus leicht entzündlicher Körper, sondern auch dadurch in hohem Grade gefährlich, daß bei dem Verbrennen Blausäure entstehe. Versuche im Leipziger hygienischen Institut hätten ergeben, daß 5 g Zelluloidabfälle beim Verbrennen in freier Luft etwa 0,05 g wasserfreie Blausäure lieferten, die zum Töten eines Menschen hinreiche. Die Arbeitsräume der Heimarbeiter seien meist niedrig und schwer zu durchlüften; sie hätten oft nur einen einzigen Ausgang. Auch würde in ihnen mitunter eine nicht unbeträchtliche Menge von Zelluloidwaren bearbeitet und aufbewahrt. Es pflegten sich in ihnen häufig Kinder aufzuhalten; die Zelluloidwaren würden zumeist von Frauen und jugendlichen Personen bearbeitet, die beim Ausbruch eines schnell um sich greifenden Brandes die Ruhe und Besonnenheit verlören. Da die Vorschriften der Verordnung vom 29. November 1907 über leicht entzündliche und feuergefährliche Stoffe und Gegenstände auf diese kleinen Betriebe nicht unmittelbar anwendbar seien, so sollten die Gewerbeinspektionen und die Gewerbeaufsichtsbeamten angewiesen werden, dahin zu wirken, daß 1. die Unternehmer den Heimarbeitern jeweilig nur Zelluloidwaren im Gesamtgewichte von höchstens 6 kg in das Haus gäben und an sie erst wieder Zelluloidwaren verabfolgen, wenn die früheren vollständig abgeliefert seien; 2. jeder Unternehmer die Heimarbeiter bei der Uebergabe von Zelluloidwaren auf die große Feuergefährlichkeit des Zelluloids und auf die bei seinem Verbrennen entstehenden giftigen Gase hinweise und ihnen das hierzu ausgearbeitete Merkblatt (zu beziehen von der Buchdruckerei C. Heinrich in Dresden-Neustadt) aushändige.

Rechtsstreite.

Die **Vereinigten Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges.** in Elberfeld schreiben: „In der Generalversammlung unserer Gesellschaft am 27. März hat ein durch eine Aktie legitimierter Aktionär Anfragen über die Lage von Prozessen mit den Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. und der Hanauer Kunstseidefabrik



Akt.-Ges. in Hanau gestellt. Dieser Herr war der Rechtsbeistand einer dritten Kunstseidefabrik, gegen die verschiedene Zivilprozesse und ein Strafverfahren wegen Patentverletzung schweben und die von der Patentkammer des Landgerichts Dresden bereits in einer Sache verurteilt ist. Auf die Erwiderung, daß es nicht der Gepflogenheit der Gesellschaft und auch nicht ihren Interessen entspreche, sich öffentlich über schwebende Prozesse auszulassen, beantragte der betreffende Aktionär unter Hinweis auf eine Besprechung, die er mit dem Direktor der Vereinigten Kunstseidefabriken Aktien-Ges. in Frankfurt a. M. gehabt habe, die Rückstellung von Mk. 1 Mill. aus dem Jahresgewinn im Hinblick auf den geltend gemachten Schadenersatzanspruch. Es wurde ihm u. a. hierauf erwidert, daß die Prozeßlage keinen Anlaß dazu gebe, für Schadenersatzansprüche Rücklagen zu machen, daß die Gesellschaft aber überdies für alle Eventualitäten hinreichend mit großen liquiden Mitteln ausgestattet sei. Nach Aeußerungen der Presse ist dieser Hinweis mißverstanden worden, weshalb wir im Interesse unserer Aktionäre folgendes bemerken: Die Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-Ges. sind von dem Fürsten von Donnersmarck wegen Verletzung eines uns jetzt gehörigen Patentes verklagt worden. Der Prozeß schwebt noch in erster Instanz. Außerdem hat das Landgericht Berlin I unterm 30. Juni 1911 eine einstweilige Verfügung erlassen, nach welcher der Beklagten verboten wird, ihre unsere Patente verletzende Tätigkeit fortzusetzen. Diese einstweilige Verfügung ist gegen Kaution von Mk. 20000 für vollstreckbar erklärt worden, die Kaution wurde hinterlegt. Die Berufungsinstanz hat unterm 4. November 1911 diese einstweilige Verfügung aufgehoben, weil ihr bisher die Pateutverletzung nicht glaubhaft gemacht erschien. In den Entscheidungsgründen ist ausgeführt, daß „es nicht ausgeschlossen erscheint, daß auf Grund der im Hauptverfahren zu gewinnenden weiteren Aufklärungen eine solche einschränkende Auslegung des Patentes zu verwerten ist, wie auch die Beweisaufnahme im Hauptprozeß bezüglich der Art und Weise des von der Beklagten benutzten Verfahrens zu einem anderen Ergebnis als dem jetzigen führen kann". Dieser Passus bezieht sich darauf, daß in dem Hauptprozeß, der gegen die Frankfurter Firma wegen Patentverletzung noch schwebt, die Vernehmung eines Sachverständigen vom Gericht beschlossen worden ist. Es wird also abzuwarten sein, ob nicht dieser Sachverständige bestätigen wird, daß die Frankfurter Gesellschaft wirklich das Patent verletzt hat. Trotzdem hat die Frankfurter Gesellschaft bereits jetzt gegen den Fürsten von Donnersmarck eine Klage auf Schadenersatz wegen jener einstweiligen Verfügung eingereicht. Das Gericht hat aber die Verhandlung ausgesetzt, bis über den Patentverletzungsprozeß entschieden ist. Außerdem hat die Gesellschaft gegen unsere Firma eine Klage auf Schadenersatz wegen Mk. 500000 erhoben. Um diesen Betrag will sie dadurch geschädigt worden sein, weil wir vor dem Ankauf ihrer patentverletzenden Seide gewarnt und sie auch sonst geschädigt haben sollen. Irgend ein Beweismittel für diese Behauptungen ist in der Klage nicht angegeben. Ein Termin hat in dieser Sache nicht stattgefunden. Unsere Aktionäre werden hiernach selbst ermessen können, ob ein Grund zur Beunruhigung vorliegt.

Unglücksfälle.

Am 7. März ereignete sich in der **Linoleumfabrik** in Heegermühle bei Eberswalde beim Kochen von Leinöl mit Magnesiumpulver ein folgenschwerer Unglücksfall. Man hatte versucht, das Verfahren des deutschen Patentes Nr. 201 966 im Großen auszuführen, als plötzlich trotz Entfernung des Feuers durch die dabei entstehende Reaktionswärme das Oel entflammte, wodurch nach kurzer Zeit die im Dunstrohr angesammelten Gase zur Explosion gebracht wurden. Die Folgen davon waren entsetzlich, indem eine ganze Anzahl von Personen mit dem brennenden siedendheißen Oele überschüttet wurden und schwere Verletzungen erlitten. Da sich bei der Einwirkung von Magnesium auf Leinöl Wasserstoffgas entwickelt, so haben wir hier sehr wahrscheinlich eine Knallgasexplosion vor uns.

Ueber **eine verhängnisvolle Explosion in einer Gummifabrik,** welche sich an einer Streichmaschine ereignete, wurde folgendes berichtet: Die Explosion wurde beim Abnehmen des gummierten Stoffes von der Walze durch einen von dem bedienenden Arbeiter beobachteten Funken ausgelöst und veranlaßte eine zweite Explosion im Betriebsraume selbst, welcher mit Benzingasen angefüllt war. Der im Betriebe befindliche Ventilator war bei dem heißen, die Verdampfung des Benzins begünstigenden Juliwetter letzten Sommers nicht imstande, für genügende Ventilation zu sorgen. In demselben Raume befanden sich außer zwei Streichmaschinen verschiedene Misch- und Lösegefäße für die Herstellung der Benzin-Gummilösung und ca. 22 Standgefäße mit dem Tagesquantum der fertigen Masse. Die Benzinverdampfung war daher eine recht reichliche. Es handelte sich um eine Funkenerzeugung infolge elektrischer Spannung, welche durch die Reibung des gummierten Stoffes erzeugt wurde. Die Apparate waren zwar auf Grund einer früheren Besichtigung geerdet, die Erdung wurde aber in einer unzulänglichen Weise ausgeführt; denn die Ableitung zur Erde endete in einer Tiefe von noch nicht 1 m, also in einem infolge des abnorm warmen Wetters salztrockenen Boden. Die Erdung muß unbedingt sachgemäß durch Anbringung von zweckmäßigen Abnehmern an den einzelnen Walzenzapfen ausgeführt werden, wenn die unausbleiblichen Spannungen schnell in das feuchte Erdreich abgeleitet werden sollen, da bei Anbringung der Erdleitung an den Lagern keine Sicherheit gegeben ist, daß nicht die Schmierung des Lagers die Walze isoliert. — Die Explosion forderte als Opfer drei Tote und zwei Schwerverletzte. Im Anschluß daran berichtete der Referent über zwei weitere Explosionen, welche an einer Mischwalze zur Herstellung von Gummi-Asbestmasse, welche vor dem Mischprozeß mit Benzin angefeuchtet wird, und an einer Mischtrommel für Benzin-Gummilösung entstanden ist. In ersterem Falle hatte höchstwahrscheinlich ein Fremdkörper (Stein- oder Eisenstück) den Anlaß zur Funkenerzeugung gegeben, während in letzterem Falle dem Anscheine nach die Funkenbildung des in demselben Raume aufgestellten elektrischen Motors die Ursache gewesen ist, dessen Aufstellung dem technischen Aufsichtsbeamten unbekannt war. Je ein Arbeiter wurde bei diesen Explosionen durch Brandwunden verletzt. Da man durch ein in den Nebenschluß der Erdleitung gelegtes Galvanometer leicht das Auftreten gefährlicher Spannungen bemerken und dies nur der Fall sein kann, wenn mangelhafte Erdung vorliegt, wird die Benutzung eines derartigen Apparats, zum Beweise der vorhandenen elektrischen Spannung, allgemein empfohlen.

Technische Notizen.

Die Tätigkeit des Kaiserlichen Patentamts im Jahre 1911, insbesondere betreffend die Klasse 39. Die im Märzheft des vom Kaiserlichen Patentamt herausgegebenen Blattes für Patent-, Muster- und Zeichenwesen[1]) XVIII. Jahrgang erschienene Statistik des Kaiserlichen Patentamtes gibt einen interessanten Einblick in die Tätigkeit dieser den Interessen der Industrie und Technik dienenden Behörde. Wir entnehmen dieser Statistik die folgenden Angaben. Insgesamt sind bis zum Jahre 1911 einschließlich von 1877 an 670306 Patentanmeldungen beim Patentamt eingegangen und haben zur Erteilung von 242870 Patenten geführt. Zum Jahresschlusse (1911) sind davon noch 43113 Patente in Kraft geblieben. Die Zahl der Patentanmeldungen im Jahre 1911 beträgt 44929 und sind im Laufe dieses Jahres 12640 Patente erteilt worden; der Prozentsatz der Erteilungen ist im Jahre 1911: 33%. — Die Zahl der Patentanmeldungen hat gegenüber 1910 um 280 oder 0,6% abgenommen, diejenige der Bekanntmachungen ist um 97 oder 0,7%, diejenige der erteilten Patente um 540 oder 4,5% und diejenige der in Kraft gebliebenen Patente um 1736 oder 4,3% gestiegen. — Zu erledigende Patentanmeldungen waren im Jahre 1911 87807, von denen 45824 oder 52,2% ihre Erledigung gefunden haben.

Die Anmeldungen im Jahre 1911 stammten:

aus	Zahl
dem deutschen Reiche einschließlich der Schutzgebiete	34 483
Belgien	451
Dänemark	236
Frankreich	1 943
Großbritanien	1 231
Italien	328
Oesterreich	1 207
Ungarn	465
Rußland	490
Schweden	235
Norwegen	83
Schweiz	1 151
den Vereinigten Staaten von Amerika	1 920
sonstigen Ländern	686
Summa:	44 929

Gebrauchsmuster wurden im Jahre 1911 angemeldet 54444, von denen 46660 zur Eintragung kamen, die entsprechenden Zahlen für Warenzeichen sind 26602 und 14600. Die Einnahmen des Patentamtes betrugen im Jahre 1911: 10686665 Mark, denen Ausgaben in Höhe von 5126959 Mark gegenüberstehen.

Was insbesondere die Verhältnisse in der Klasse 39 (Horn, Elfenbein und andere Schnitzstoffe (außer Holz), Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen anbelangt, so sind folgende Angaben zu machen:

Patentanmeldungen	270
Patenterteilungen	60
Zu erledigende Anmeldungen	557
Endgültig erledigt wurden	236
Durch Patenterteilung durch die Abmeldeabteilung erledigt	52
Durch Patenterteilung durch die Beschwerdeabteilung	8
Durch Vorbescheid wurden erledigt	24
Durch Nichtzahlung der ersten Jahresgebühr wurden erledigt	1
Zurückgewiesen von der Anmeldeabteilung wurden:	
1. wegen Nichtzahlung der Anmeldegebühr	4
2. infolge Nichtbeantwortung der letzten Verfügung	37
3. Nach Eingang einer Erwiderung auf die letzte Verfügung	40
Zurückgewiesen von der Beschwerdeabteilung wurden	18
Patentversagung durch die Beschwerdeabteilung	5
Zurückgenommen wurden oder in anderer Weise erledigt wurden	47

Patente, für die die 15. Jahresgebühr bezahlt wurde, waren in Klasse 39 aus dem Jahre 1889: 1; 1890: 1; 1891: 1; 1894: 2; 1895:

[1]) Carl Heymanns Verlag, Berlin W. 8, Mauerstraße 43/44.

1; 1897: 1, insgesamt also 7. Beschwerden sind in der genannten Klasse 1911 eingegangen und erledigt worden 51. Einsprüche wurden in Klasse 39 im Jahre 1911 erhoben gegen 26 Anmeldungen: 43, von diesen führten zu Patentversagung: 5, zu Beschränkung des Patentanspruches: 2. Die Zahl der Gebrauchsmuster betrug im Jahre 1911 in Klasse 39: 46, von denen 22 eingetragen wurden. K.

Künstliche Seide. Die Herstellung der künstlichen Seide macht immer weitere Fortschritte und es ist augenscheinlich, daß die Imitation der künstlichen Seide auch bei der Fabrikation solcher Artikel Eingang finden wird, für welche man ihre Verwendung noch vor wenigen Jahren für unmöglich gehalten hat. Künstliche Seide ist eine Zeitlang in ausgedehnter Weise für Dekorationszwecke und zur Herstellung von Borten, Litzen und Besätzen verwendet worden, aber in neuester Zeit findet sie infolge der erhöhten Produktion und der verbesserten Herstellungsverfahren auch in der Fabrikation von Bändern, Seidenzeugen und Strumpfwaren mehr und mehr Beachtung. Auf dem Markte begegnet man jetzt einer ganzen Anzahl von Waren, welche aus echter und künstlicher Seide fabriziert sind und äußerst reizende Effekte ergeben. So sieht man z. B. seidene Taffete, bei denen die Kette aus japanischer Seide und der Schuß aus künstlicher Seide besteht und deren Unterscheidung von echtseidenen Taffeten vollkommen unmöglich wäre, wenn nicht der hohe Glanz der künstlichen Seide, welcher sich der Ware mitteilt, einen Schluß auf das verwendete Material zuließe. Taffet ist nur ein Beispiel der vielen Arten von Waren, für welche gegenwärtig künstliche Seide Verwendung findet, außerdem wird diese Faser mit großem Vorteile auch zur Fabrikation von Plüschen und Samten benutzt. In Bändern sieht man sehr interessante Fabrikate, darunter solche mit bedruckter Kette, welche dem reinseidenen Fabrikate so ähnlich sind, daß eine Unterscheidung äußerst schwierig ist. Künstliche Seide wird in großem Umfange auch bei der Herstellung baumwollener Waren benutzt. Der gegen künstliche Seide größtenteils erhobene Einwand, daß sie ihren Glanz durch die Wäsche verliert, ist nicht mehr stichhaltig, weil der Glanz infolge der verbesserten Verfahren jetzt unvergänglich ist.

(Oest. Wollen- u. Leinen-Ind.)

Zellpech für die Linoleumfabrikation. (Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.) Eine deutsche Linoleumfabrik hat es bereits versucht, sich bei der Billigkeit des Zellpechs dieses Material zunutze zu machen, indem sie diese Substanz in gewissen Mengen bei der Herstellung von Taylorlinoleum der Mischung zusetzte. Der Erfolg war kein sonderlicher, im Gegenteil, es schien, als ob die fertige Ware zu kurz dadurch würde, d. h. eine erhöhte Brüchigkeit aufwiese, aus welchem Grunde man auch von dem Zusatz des Zellpeches wieder Abstand genommen hat. Der Ausgang dieser Versuche war eigentlich vorherzusehen, da sich das Zellpech weder in fetten Oelen, wie Leinöl, noch in Alkohol, Azeton, Eisessig usw. löst und daher mit dem Schwarzöl gar nicht in Verband treten konnte. Außerdem ist es schon lange bekannt, daß jede Zugabe von festen Harzen, wie z. B. Kolophonium, fast immer zur Brüchigkeit des damit erzeugten Linoleums führt. Bringt man in Leinöl oder Firnis Zellpech hinein, erhitzt vorsichtig, bis das vom Entweichen des Wassers herrührende starke Schäumen vorüber ist, geht dann mit der Temperatur höher, um ein Auflösen oder Sichverbinden des Peches mit dem Oel herbeizuführen, so muß man die Erfahrung machen, daß das Zellpech sich hierbei zersetzt und als dunkle Masse obenauf schwimmt. Es ist also gar nicht daran zu denken, daß man wie mit anderen Harzen so mit dem Zellpech Linoleumzement kochen könnte.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

2b. S. 30993. Teigknet- und Mischmaschine. — Soc. an meccanica Lombarda in Monza. — 5. III. 10.

12o. E. 16594. Verfahren zur Entfernung von Schwefelkohlenstoff aus Gasen, Flüssigkeiten oder halbfesten Massen. — Dr. Otto Eberhard in Heidenau bei Dresden. — 26. I. 11.

22h. O. 6462. Verfahren zur Verlangsamung oder Verhinderung der Selbstveränderung, sowie der Zerstörung durch Licht und Oxydation und Erhöhung der Streichfähigkeit von Oelen, Fetten und flüchtigen Lacken, sowie deren Produkten in regelbarer Weise. Zus. zu Pat. 239 289. — Dr. Wolfgang Ostwald in Leipzig und Walter Ostwald in Buckow. — 22. III. 09.

38h. L. 32882. Verfahren zum Konservieren von Holz. — Wilh. Laborenz in Essen-Rüttenscheid. — 11. VIII. 11.

29b. L. 33200. Verfahren zur Herstellung alkalischer Fällungsbäder für kupferoxydammoniakalische Zellulooselösungen bei der Erzeugung von künstlichen Seidenfäden, Films, Bändern u. dergl. — Emile Georges Legrand in Paris. 14. X. 11.

30a. H. 54205. Vorrichtung zum Einsetzen der vorbereiteten Agraffenwerkstücke in die Form, in der das Aufbringen der Auflage aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen erfolgt. — Halbach & Böckmann in Barmen. — 11. V. 11.

39b. D. 23741. Verfahren, um dem aus der Lösung von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Produkt elastische Eigenschaften zu verleihen. — Fa. S. Diesser in Zürich. — 5. VIII. 10.

39b. M. 45164. Verschlußkapseln, die in angefeuchtetem Zustande auf die Gefäßverschlüsse aufgebracht werden und diese nach dem Trocknen luftdicht abschließen. Joseph Metz in Wien. — 19. VII. 11.

12o. G. 33173. Verfahren zur Herstellung von zur Ueberführung in Kautschuk oder kautschukartigen Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen — Dr. Kurt Gottlob in Elberfeld. — 29. XII. 10. — Priorität aus der Anmeldung in Oesterreich v. 30. VIII. 10 anerkannt.

12o. V. 9830. Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyzeriden; Zus. z. Pat. 236 485. — Naamlooze Vennootschap „Ant. Jurgens' Vereenigde Fabrieken in Oss (Holl.). — 26. I. 11.

22g. A. 20753. Verfahren zur Herstellung von vollkommen emulgierbaren Massen aus Asphalt, Teeren, Pech, Harzen, Oelen, Kohlenwasserstoffen, Kresolen und sonstigen in Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen Stoffen oder Gemischen derselben. — Dr. Kurt Albert und Dr. Ludwig Berend in Amöneburg b. Biebrich. — 12. VI. 11.

29b. B. 57073. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren und hochprozentigen Lösung von amoniakalischem Kupferoxyd. — British Cellulose Syndicate Limited u. Victor Emil Mertz, Manchester. — 13. I. 10. — Priorität aus der Anmeldung in England vom 16. 1. 09 anerkannt.

39a. G. 33068. Verfahren zur Herstellung von beliebig langen Gegenständen aus gepulvertem Gummiabfall — Thomas Gare, Bramble Beach, Warren Drive New Brighton, Chester, Engl. — 1. VIII. 10.

39a. V. 9272. Maschine zum Trennen des Kautschuks von der Rinde von Kautschukpflanzen. — Leopold Valour in Marchienne-au-Pont, Belgien. — 2. V. 10. — Priorität aus der Anmeldung in Frankreich vom 29. XI. 09 anerkannt.

42b. T. 17098. Maschine zum Kalibrieren und Sortieren von Rollen, Walzen u. dergl. — The Timken Roller Bearing Company in Canton, Stark County, Ohio, V. St. A. — 9. II. 12.

65a. F. 27844. Schutzbekleidung aus Gummi für Wände Böden usw. von Räumen für elektrische Sammler. — Felten & Guilleaume Carlswerk A.-G in Mühlheim a. Rh. — 26. V. 09.

Erteilungen.

12d. 246 780. Filtriervorrichtung, insbesondere für Kunstseide-Spinnlösung. — Rheinische Kunstseide-Fabrik Akt.-Ges. in Aachen. — 14. II. 11.

12i. 246 712. Verfahren zur quantitativen Absorption nitroser Gase. — Salpetersäure-Industrie G. m. b. H. in Gelsenkirchen. — 18. XI. 10.

22h. 246 967. Verfahren zur Herstellung von Lacken sowie zur Gewinnung von Films, Fäden u. dgl. aus Fettsäureestern der Zellulose. — William F. Doerflinger, Brooklyn, V. St. A. — 12. VI. 10.

23a. 246 957. Verfahren zum Entsäuren von Fetten und Oelen mit Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien. Franz Max Berberich, Kiel. — 7. II. 09.

28b. 247 060. Verfahren zur Herstellung eines für künstliche Narbung geeigneten Leders aus Spaltleder, bei dem die eine oder beide Spaltlederseiten mit einer Klebschicht und dann mit einer Stoffauflage versehen werden. — Bernhard Hahn, Fürstenwalde a. Spree. — 13. VIII. 11.

29b. 247 095. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium. — Felix Wislicki, Tubize, Belgien. — 24. III. 10.

Gebrauchsmuster.

12d. 505 606. Vorrichtung zum Filtrieren zähflüssiger, erhärtungsfähiger Laugen. — August Moß, Dresden. — 20. III. 11.

12d. 505 671. Filterkessel. — Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Berlin. — 25. IX. 11.

12d. 505 684. Filter-Behälter aus Drahtgitter. — Steinfrei-Schmidt G. m. b. H., München. — 18. III. 12.

12f. 505 010. Abfüllvorrichtung für Flüssigkeiten, insbesondere für Säuren u. dgl. — Adolf Eichhorn, Gehlberg. — 27. III. 12.

39a. 505 714. Apparat zum Vulkanisieren von Gummiwaren. — Fleming & Cie., Charlottenburg. — 29. III. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München.
Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Mai 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◘ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 10

Kunsthorn-Marke „Galalith" und seine Verwendung.

Von Karl Wernicke, Ingenieur.

Wohl selten hat sich ein Kunststoff schon nach kurzer Zeit nach seiner Erfindung als so vielseitig verwendbar erwiesen, als das Kunsthorn Marke „Galalith". Dieses schöne Material zeichnet sich außerdem durch seine eigenartige Herkunft aus, es wird nämlich gänzlich aus entbutterter Kuhmilch ohne jeglichen Zusatz fremder Substanzen, nur unter Anwendung eines gewissen Härteverfahrens hergestellt.

Es dürfte nicht uninteressant sein, zunächst an Hand einiger Angaben zu erfahren, unter welchen Umständen und auf welchem Wege die beiden Erfinder des Kunsthorns, Herr W. Krische, Hannover, und Herr Ad. Spitteler, Prien am Chiemsee, zum endgültigen Resultat gelangten. Die Anregung zur Erfindung dieses Kunststoffes bekam Herr Krische aus Schulkreisen, in denen man im Jahre 1897 zu der vernünftigen Ansicht gelangte, daß es eigentlich verkehrt sei, die kleinen Abc-Schützen ihre ersten Versuche mit dem Griffel auf der Schiefertafel machen zu lassen, also weiß auf schwarz, während man später doch zu Bleistift und Papier, also schwarz auf weiß übergehen müsse. Andrerseits hätte jedoch die Benutzung von Bleistift und Schreibpapier von Anfang an speziell bei den meisten Volksschulen, die kein Schulgeld verlangen und außerdem die nötigen Schreibmaterialien kostenfrei zur Verfügung stellen müssen, eine wesentliche Mehrbelastung des Budgets mit sich gebracht. Es lag also das Bedürfnis nach einer weißen, stets wieder abwaschbaren Schreibtafel vor. Aus dieser Zeit datieren die ersten Versuche von Krische. Er versah zunächst Papier oder Pappe mit einem Kasein-Ueberzug, fand aber bald, daß dieser nicht geeignet war, da beim Abwischen der Bleistiftschrift der Ueberzug mit hinweggenommen wurde. Der Mangel an den zu weiteren Versuchen nötigen chemischen Kenntnissen veranlaßte Krische, sich mit Spitteler in Verbindung zu setzen, dessen Aufsätze über Kasein ihm aufgefallen waren. Spitteler gelang es denn auch bald, einen chemischen Prozeß zu finden, um das Kasein gegen die Einflüsse von Feuchtigkeit widerstandsfähiger zu machen. — Bei weiteren Versuchen zur Herstellung einer abwaschbaren weißen Schreibtafel fand Krische eines Tages, daß der von einer solchen Probetafel teilweise abgelöste Kaseinüberzug eine hornartige Masse darstellte, deren großen Wert als Substanz für sich er und Spitteler gleich erkannten. Sie meldeten die Erfindung sofort in Deutschland und allen Kulturstaaten zum Patent an und stellten die Versuche zur Herstellung einer abwaschbaren Schreibtafel zurück, um sich den Versuchen zur Herstellung des neu gefundenen hornartigen Produktes ganz zu widmen. Bald darauf wurde noch Herr Knuth, der Schwager von Krische, für die Sache interessiert, der nun ebenfalls seine ganze Tätigkeit dem Ausbau der Erfindung widmete. In den ersten zwei Jahren kam man allerdings nur zur Herstellung von Platten bis zu einem nicht gerade großen Format, und gelangte schließlich zu der Einsicht, daß die Herstellung des neuen Kunsthorns in größeren Quantitäten nur mit Hilfe von großem Kapital und von Chemikern und Technikern durchgeführt werden könne.

Mit Proben der bisher erzeugten Platten sprachen Krische und Knuth bei den Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien, vorm. Menier-J. N. Reithoffer, vor, deren damaliger Vorstand, die Herren Kommerzienrat Carl Maret und Louis Hoff, ebenfalls den Wert des neuen Kunststoffes erkannten. Die genannte Firma verpflichtete sich dann in einem Vertrage, die Fabrition des Kunsthornes Marke „Galalith" in großem Umfange in die Hand zu nehmen. Bei diesem neu einsetzenden Großbetriebe stellte es sich allerdings heraus, daß trotz der jahrelangen Erfahrungen der Firma in der Fabrikation von Hartgummi und trotz der zur Verfügung stehenden Chemiker und Ingenieure noch sehr große Schwierigkeiten überwunden werden mußten, ehe an eine regelrechte gewerbliche Fabrikation des neuen Kunststoffes gedacht werden konnte. Große Summen mußten für die Anschaffung von Versuchsmaschinen, Apparaten u. dgl. aufgewendet werden, bevor die Fabrikation so weit gediehen war, daß man mit einem einwandfreien Produkt auf den Markt kommen konnte.

Im Jahre 1900 verkauften die Vereinigten

Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien die französischen Galalith-Patente gegen eine größere Barsumme und eine größere Beteiligung an der in Frankreich zu gründenden Aktiengesellschaft, deren Gründung von Generalkonsul Auguste Pellerin und Generalkonsul Léon Orosdi bewirkt wurde. Letzterer war es auch, der für das neue Material den Namen „Galalith" erfand. Der Name ist dem Griechischen entnommen, nämlich Gala = Milch, Lithos = Stein. Auf Deutsch würde also Galatith soviel wie Milchstein heißen, eine nach der Herstellungsweise des Stoffes ganz richtige Bezeichnung. Das Wort „Galalith" wurde in allen Kulturstaaten als Warenzeichen für dieses neue hornartige Produkt angemeldet und eingetragen.

Die neugegründete französische Gesellschaft mußte, obgleich ihr die bisherigen Erfahrungen der Vereinigten Gummiwaren-Fabriken zur Seite standen, die gleichen Schwierigkeiten durchmachen, ohne sie ganz zu überwinden, so daß sie im Jahre 1904 zur Liquidation gezwungen war. Um diese Zeit wurde dann die Internationale Galalith-Gesellsachft Hoff u. Co. gegründet, indem die Interessen der Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien mit denen der in Liquidation befindlichen französischen Gesellschaft vereinigt wurden. Es werden also heute zwei Fabriken betrieben, eine in Harburg a. E. und eine in Paris-Levallois-Perret.

Im Jahre 1903 wurde bereits ein größeres Fabrikgebäude zur Galalith-Fabrikation in Harburg errichtet, nachdem die im Jahre 1901 in einem kleinen Nebengebäude der Vereinigten Gummiwaren-Fabriken Harburg-Wien in deren österreichischem Werke in Wimpassing und in einem der Fabrikräume in Harburg selbst begonnene Fabrikation über diese Nebenbetriebe hinauswuchs. Im Jahre 1908 wurde nun bei dem überaus schnell wachsenden Umfange der Fabrikation eine neue große Fabrik mit einem Kostenaufwande von über $1^1/_2$ Millionen Mark auf dem Gelände des neuen Harburger Seehafens gebaut. Da die Verwendung von Kunsthorn Marke Galalith in den verschiedensten Industriezweigen auch nach dem Jahre 1908 immer weiter an Ausdehnung gewann, hatte die Galalith-Gesellschaft sich bereits im Winter 1910 zu einer wesentlichen Vergrößerung ihrer Fabrikanlage in Harburg entschlossen, und wurden die aufgeführten großen Neubauten, darunter ein geräumiges, neues Verwaltungsgebäude, im Sommer 1911 in Betrieb genommen, wodurch die Leistungsfähigkeit der Gesellschaft bedeutend erhöht wurde.

Mit einigen wenigen Arbeitern angefangen, beschäftigt die Galalith-Fabrikation heute etwa 400 Angestellte, von denen allein 350 in der Harburger Fabrik tätig sind. Das Grundstück hat einen Flächeninhalt von 21 000 qm, an Arbeitsräumen stehen im ganzen 14 500 qm zur Verfügung. Ueber 350 Arbeitsmaschinen sind aufgestellt, die sämtlich elektrisch angetrieben werden.

Wie groß übrigens die Schwierigkeiten gewesen sind, die sich der Fabrikation von Anfang an entgegenstellten, geht z. B. daraus hervor, daß die richtige Qualität Kasein nicht existierte, so daß erst Leute gefunden werden mußten, die sich auf die Fabrikation der erforderlichen Qualität legten. Viele Mühe hat es gekostet, eine richtige Kasein-Qualität in den zur großen Fabrikation erforderlichen Mengen regelmäßig zu beschaffen. Die meisten Maschinen, die zur Herstellung des Kunsthornes Marke „Galalith" aus dem Kasein dienen, mußten erst neu konstruiert werden, wobei viele und sehr kostspielige Versuche erforderlich waren.

Nachdem man dann glücklich so weit war, ein Produkt zu erzeugen, das allen Ansprüchen genügen konnte, fehlten wieder die Käufer für die fabrizierten Platten und Stäbe, und es hat große Schwierigkeiten bereitet, Fabrikanten zu finden, die sich dazu verstanden, an Stelle der von ihnen bisher verarbeiteten Rohmaterialien das neue Kunsthorn Marke „Galalith" zur Erzeugung von verschiedenen Gebrauchsgegenständen zu benützen. Diese Fabrikanten dürften das allerdings nicht bereut haben, denn das neue Material hat sich, wie bereits anfangs hervorgehoben wurde, als außerordentlich vielseitig verwendbarer Kunststoff erwiesen.

Die Fabrikation des Kunsthornes Marke „Galalith" ist, namentlich in größeren Stärken, eine sehr zeitraubende, so daß bei Neuanfertigung ziemlich lange Lieferzeiten beansprucht werden müssen, um eine gute Qualität garantieren zu können. Hierbei machen einzelne Farben und Imitationen in der Fabrikation mehr Schwierigkeiten, als andere, weshalb von Fall zu Fall Anfrage erforderlich ist, ob die gewünschte Farbe auch in Form von Platten und Stäben und in der benötigten Stärke angefertigt werden kann. Da die Herstellung je nach der Stärke kürzere oder längere Zeit dauert, der Herstellungsprozeß aber nicht beschleunigt werden darf, um den guten Ausfall der Ware nicht zu gefährden, werden in einzelnen, viel verlangten Farben und Stärken Läger gehalten, so daß dann längere Lieferzeiten für diese normalen Stücke nicht in Frage kommen. Dies gilt besonders auch von den Farben schwarz, blond und weiß. Uebrigens ist die Fabrikation jetzt so durchgebildet, daß täglich ein Quantum von mindestens 10 000 kg Galalith in Form von Platten und Stäben hergestellt werden kann. Infolge des gestiegenen Bedarfs an Kasein ist neben den Einkäufen, die auf festen Schluß auf Jahre hinaus mit Kaseinfabriken laufen, auch die Eigenfabrikation von Kasein in die Hand genommen worden. Es wurden deshalb Abschlüsse auf zehn Jahre auf Hunderte von Millionen Liter Magermilch getätigt.

Soweit die geschichtliche und geschäftliche Entwicklung der Erfindung und Fabrikation des Kunsthornes Marke „Galalith", bei deren Schilderung ich mich in der Hauptsache an die Angaben einer Broschüre der Internationalen Galalith-Gesellschaft Hoff u. Co. gehalten habe.

Was nun das Galalith vor allen anderen Kunststoffen auszeichnet, ist der Reichtum an Farben, in denen es hergestellt werden kann. Außer den am meisten verwendeten Farben schwarz, blond und weiß ist jede andere erdenkliche Farbengebung möglich, z. B. rot, blau, grün, violett usw., ebenso Gold- und Silberbronze. Außer diesen Unifarben sind ferner die verschiedensten Marmorierungen und Farbenwechsel herstellbar, woraus sich die verschiedensten Möglichkeiten zu Imitationen ergeben. Ueberraschend ist z. B. die Imitation des teuren Schildpatt, die so täuschend ist, daß man an keine Imitation glaubt. Selbst chemisch ist das Galalith-Schildpatt von dem echten kaum zu unterscheiden. Auch die wunderbaren Imitationen von Bernstein und Koralle seien an dieser Stelle erwähnt.

Alle dem Galalith gegebenen Färbungen sind von großer Schönheit und Leuchtkraft, wozu wohl viel auch die prächtige Politur beiträgt, die das Galalith annimmt; sie ist hochglänzend und vollkommen dauerhaft. Ich habe z. B. einen blauen Federhalter aus Galalith seit langem in Gebrauch, der trotz täglicher eifriger Benutzung noch keine blinde Stelle aufweist, während ein blau gefärbter und polierter Federhalter aus Holz, den ich früher benutzte, sehr unansehnlich ge-



worden ist. Der große Unterschied ist eben, daß das Galalith in der Masse gefärbt ist, Holz aber nur auf der Oberfläche.

Vor Zelluloid, das ja auch zu allerhand Imitationen verwendet wird, hat das Kunsthorn Marke „Galalith" den großen Vorzug, daß es absolut geruchlos und durchaus nicht feuergefährlich ist, also schon deshalb in jedem Falle bevorzugt werden müßte. Es ist ja bekannt, daß schon manches Unglück, ja Todesfälle durch die so leicht entzündlichen Zelluloidkämme vorgekommen sind. Deshalb ist auch die Kamm-Industrie der erste und größte Konsument des Galalith-Rohmaterials geworden. Für die Herstellung von Kämmen ist Galalith in der Tat ganz besonders geeignet, denn abgesehen von den bereits genannten Vorzügen, daß es nicht wie die Zelluloidkämme nach Kampfer riecht und nicht feuergefährlich ist, hat es den weiteren Vorteil, daß es beim Kämmen nicht elektrisch wird. Das ist für den Gebrauch eines Kammes sehr wesentlich, denn ein Kamm, der elektrisch wird, wie es bei Zelluloid- und Hartgummikämmen beim Durchkämmen trockenen Haares immer der Fall ist, bringt besonders langes und feines Haar durch die anziehende und abstoßende Wirkung der Elektrizität leicht in Verwirrung. Der Unterschied zwischen dem Gebrauch eines Galalith-Kammes, bei dem diese Wirkung nicht eintreten kann, und eines Zelluloid- oder Hartgummi-Kammes ist also ganz wesentlich. Hierzu kommt schließlich, daß die Zähne der Galalith-Kämme so gearbeitet werden, daß sie beim Kämmen nicht reißen oder kratzen können, sich auch nicht spalten können, was bei anderen Kammaterialien oft genug vorkommt. Man kann also sagen, daß Galalith-Kämme im Gebrauch ebenso angenehm sind wie echte Schildpatt- oder Elfenbeinkämme, deren Besitz bei den heutigen hohen Preisen nur wenigen möglich ist. Außerdem kommt noch hinzu, daß jeder Galalith-Kamm mit Formaldehyd durch und durch desinfiziert ist, und nachdem, wie allgemein bekannt, Formaldehyd eines der besten existierenden Desinfektionsmittel bildet, so ist der Galalith-Kamm als ein wahrhaft hygienischer Kamm zu bezeichnen.

Nach Angaben der Internationalen Galalith-Gesellschaft werden denn auch jetzt jährlich schon für annähernd 2 Millionen Mark Kämme von den Abnehmern des Rohmaterials umgesetzt.

Da gerade von Elfenbein die Rede war, sei an dieser Stelle gleich ein Gebiet erwähnt, das sich das Galalith ebenfalls zu erobern scheint, nämlich der Belag von Klaviertasten, der bei guten Instrumenten bekanntlich aus Elfenbein, bei billigen Qualitäten aus Zelluloid besteht. Das Elfenbein steht ja als Edelstoff an und für sich obenan, muß aber für den Klaviaturenbelag künstlich gebleicht werden und verliert, wie wohl jeder aus eigener Erfahrung weiß, im Laufe der Jahre seine schöne Farbe, es wird gelb. Das Zelluloid wiederum hat den Nachteil, daß es beim Spieler ein unbehagliches Gefühl in den Fingern hervorruft, da durch den im Zelluloid enthaltenen Kampfer ein Kältegefühl erzeugt wird.

In den letzten Jahren hat sich das Kunsthorn Marke „Galalith" auch in größerem Maßstabe in der Knopfbranche Eingang verschafft und haben bedeutende und tonangebende Knopffabriken des In- und Auslandes in Anbetracht der Vorteile und guten Eigenschaften des Materiales die Verarbeitung desselben aufgenommen, vornehmlich zu Knöpfen für die feinere Damen- und Herrenkonfektion. Hierfür werden Platten in den verschiedensten Farben und besonders in sehr naturgetreuen Imitationen von echtem Büffelhorn geliefert. Knöpfe aus diesen Imitationen sind ein vollwertiger Ersatz für die begehrten, aber sehr teueren Knöpfe aus echtem Büffelhorn. Infolge der Schönheit und Leuchtkraft der Farben, sowie der Vielseitigkeit derselben haben die Knopffabrikanten es in der Hand, durch verschiedenfarbige Zusammensetzung der Knöpfe, auch in Verbindung mit anderen Materialien, wie Perlmutter usw., die schönsten Effekte zu erzielen, stets ansprechende Neuheiten zu schaffen und jeder Geschmacks- und Moderichtung Rechnung zu tragen. Schön und geschmackvoll zusammengestellte Knöpfe dienen an Damen- und Herrenkleidungsstücken (Mänteln, Ulster, Jacken, Blusen usw.) nicht allein ihrem Gebrauchszwecke als Knöpfe, sondern sind infolge der prachtvollen Farbenwirkungen gleichzeitig als Schmuck- und Zierstücke anzusehen.

(Schluß folgt.)

Bemerkungen zur Fabrikation des Kunstleders.

Deutsch bearbeitet von Hans Börner.

Anschließend an den Aufsatz von Ing. G. Durst „Die Fabrikation des Kunstleders" in Nr. 5 dieses Jahrgangs und von Dr. Kausch und Dr. Sichling im vorigen Jahrgang dieser Zeitschrift folgen hier einige Ergänzungen, die namentlich die Fabrikationsmethode in den Vereinigten Staaten betreffen. Die Angaben sind mit gütiger Erlaubnis des Verfassers dem zweibändigen Werke von E. Ch. Worden „Nitrocellulose Industry" (London, Constable & Co., Ltd., 1911) entnommen.

Die Farbe des Tuches ist der des Leders entsprechend: rot, grün oder schwarz. Die beiden ersten Färbungen werden mit substantiven Anilinfarbstoffen vorgenommen, und zwar läßt man die Farblösung mit etwas Seife und einem erweichenden Zusatz von Türkischrotöl sieden und färbt dann in einem Jigger, wobei man dafür zu sorgen hat, daß die Lösung immer dieselbe Konzentration behält. Die letztere ist so zu halten, daß die aufgenommene Farbe 2 bis 4% und der Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz etwa 6 bis 12% des gesamten Tuchgewichts beträgt. Die nachher beim Auspressen enthaltene Flüssigkeit wandert in den Jigger zurück. Sorgfältig ist während des ganzen Prozesses auf eine genügende Spannung des Tuches zu achten, ebenso auf gründliches Auswaschen. Dies gilt namentlich auch beim Schwarzfärben, wo der Billigkeit halber Schwefelfarben vorgezogen werden müssen, jedoch dürfen dann keine Apparate mit Eisen- oder Kupferteilen verwendet werden, um die Bildung schädlicher Metallsulfide zu vermeiden.

Das gefärbte Zeug wird nicht ohne weiteres dem Anstrich unterworfen. Es wird zuerst auf Gewebefehler untersucht, weil diese nachher beim Durchlaufen unter dem Anstrichmesser Schwierigkeit machen könnten. Man wickelt das Zeug in langsamem Tempo von der Rolle auf eine andere ab, und ein Arbeiter schneidet mit einem scharfen langen Messer die erscheinenden Verdickungen und Knoten ab. Hierauf muß das Zeug von allem angesetzten Schmutz und Staub gereinigt werden, auch sucht man, um dem Anstrich einen besseren Halt zu



gewähren, den Flaum („Noppe") des Tuches zu vermehren. Letzteres läßt sich durch leichtes Ansengen bewirken, besser aber ist eine Bürstmaschine, die beides gleichzeitig besorgt. Vorzuziehen sind diejenigen Systeme, bei welchen das Zeug in vertikaler Richtung zwischen rotierenden Bürsten hindurchläuft; die Bürsten sollen aus steifen russischen Borsten bestehen, können aber auch für besondere Zwecke (wenn nachher der Anstrich vor dem Närben geglättet werden soll) durch Rollen mit Sand- oder Schmirgelpapier ersetzt werden. Ein Ventilatoranschluß zum Absaugen des entwickelten Staubes ist dringend empfehlenswert. An die Maschine schließt sich am besten ein dampfgeheizter Stahlzylinder an, um dem Zeug die aus der Atmosphäre absorbierte Feuchtigkeit von 4 bis 7 % des Gesamtgewichtes zu entziehen; diese Austrocknung bewirkt ein besseres Festhaften der aufgetragenen Massen und wird daher zweckmäßig, um eine erneute Feuchtigkeitsaufnahme zu vermeiden, erst unmittelbar vor dem Anstrich vorgenommen. Da bei der Einrichtung der Maschinen die Enden der Gewebebahn mit je 1/2 m in Abfall kommen, näht man, um diesen Abfall zu verringern, mehrere Bahnen zu einer einzigen Bahn von 300 bis 500 m zusammen, natürlich so, daß die Enden in der Naht nicht übereinanderstehen.

Die drei bis sieben Anstriche sind von verschiedener Zusammensetzung. Der erste, innerste, ist reich an Zelluloid, dünnflüssig und wird unter starker Spannung des Gewebes aufgetragen. Eine bewährte Zusammensetzung hierfür ist folgende:

Nitrozellulose	20 kg
Rizinusöl	28 „
Holzgeist 98%	54 l
Amylazetat	36 „
Fuselöl raffiniert	9 „
Benzin von 62° Bé.	32 „
„ „ 71° „	59 „

Farbstoff in hinreichender Menge, um die gewünschte Nuance hervorzurufen. Der Grund für die Verwendung von zwei verschiedenen Benzinsorten besteht darin, daß man wegen seines höheren Preises möglichst wenig Benzin von 71° Bé. zu verwenden sucht; andererseits ist der Gebrauch des letzteren nicht ganz zu umgehen, weil sonst wegen der größeren Flüchtigkeit des Holzgeistes zuviel unlöslich bliebe und eine frühzeitige Gelatinierung eintreten würde. Der zweite Anstrich ist viel zäher und bezweckt, so viel Masse als möglich aufzutragen; die weiter folgenden Striche sind wieder dünnflüssiger und sollen der Masse einen gewissen Firnis geben, andererseits die unvermeidlichen „Nadelstiche" zudecken, die in den vorhergehenden Anstrichen durch ungleichmäßiges Trocknen entstanden sind. Für die inneren Anstriche setzt man den Gehalt an Pyroxylin um 10 bis 20 % herab und den an Oel ebensoviel herauf. Durch den Auftrag einer neuen Schicht wird die vorhergehende oberflächlich etwas aufgeweicht, so daß beide einen festen Zusammenhalt bekommen; natürlich ist darauf Bedacht zu nehmen, daß das Erweichen nicht einen zu hohen Grad erreicht. Der äußerste Anstrich ist wieder sehr reich an Pyroxylin, und zwar kann dieses den Gehalt an Oel um ca. 20% übertreffen. Der feste Rückstand schwankt zwischen 300 und 500 g pro qm. Von den Anstrichmaschinen sind namentlich zwei in Gebrauch, die von Currier & Sons in Newark N. J. (Vereinigte Staaten) gebaut werden. Beide befolgen das allgemeine Prinzip, das Zeug von einer Rolle abzuwickeln, unter genügender Spannung, mit oder ohne Führung eines Tuches ohne Ende, unter einem verstellbaren Messer, das die aufgetragene Masse zum Teil abstreift, hindurchzuführen und dann in den Trockenraum zu bringen; der Trockenprozeß schließt sich an den Streichprozeß kontinuierlich an. Fig. 1 zeigt das Schema der Festooning-Maschine.

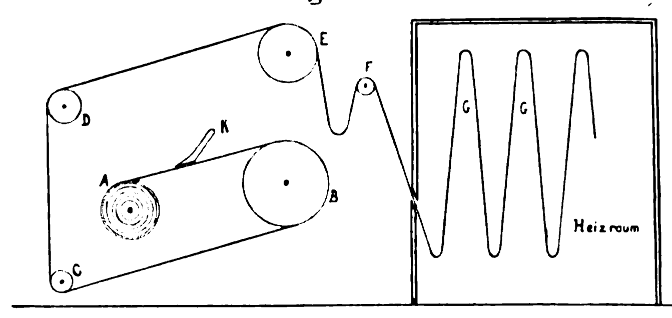


Fig. 1. Curriers Festooning-Maschine.

Das Zeug wird von der Rolle *A* abgewickelt, läuft unter dem verstellbaren Messer *K* hindurch über den mit Dampf auf ca. 80° geheizten Stahlzylinder *B* und über die immer größeren Spannrollen *C, D, E* und den Balken F in den Heizraum. Dieser wird durch Dampfrohre auf einer konstanten Temperatur von 80—85° gehalten und durch eine besondere Vorrichtung wird das Zeug in „Girlanden" *G* aufgehängt, von denen auch die Maschine ihren Namen hat. Ist die Temperatur zu niedrig, so verdunsten die Lösungsmittel nicht vollständig, was sich durch den intensiven Geruch der Ware nachher offenbart; ist die Temperatur zu hoch, so bekommt der Anstrich Sprünge und Unebenheiten. Dasselbe gilt bei dem Stahlzylinder *B*. Bei diesem kann man den durch zu hohe Temperatur enstandenen Schaden dadurch beseitigen, daß man eine schwere massive Stahlwalze einschaltet, über welche das Zeug mit der Anstrichseite bei starkem Druck hinwegläuft; die Unebenheiten werden dann wieder ausgeglichen. Fig. 2 ist ein Schema des „Coating-Maschine" genannten Systemes. Das Zeug wird von der Rolle *A* abgewickelt, über die Rolle *B* hinweg und unter dem Messer *K* hindurchgezogen, letzteres ist durch das Rad *C* sehr empfindlich und sicher verstellbar. Das Zeug läuft dann in den Heizraum über die Rollen *DD* hinweg und aus diesem heraus über die Spannrolle *E*, von hier zurück wieder durch den Heizraum, in dem durch die Rollen *FF* auch die untere Hälfte in Spannung erhalten wird, und

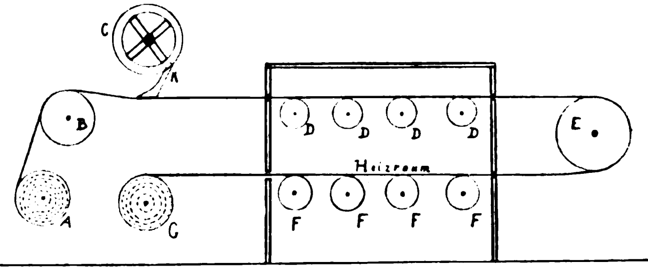


Fig. 2. Curriers Coating-Maschine.

dann zur Aufwickelung auf die Kolle *G*. In dem Heizraum befindet sich ein sehr kräftiger Ventilator, der von unten nach oben wirkt, in der Decke ein Auslaß für die verflüchtigten Dämpfe; die Temperatur beträgt 85° bis 100°. Die Wirkung auf die Oberfläche des Anstriches ist hier intensiver und gleichmäßiger, als bei der „Girlanden"-Anordnung, besonders vorteilhaft auf die Qualität der Ware wirkt der Umstand, daß das Zeug beim Wege über das Rad *E* eine teilweise Abkühlung erfährt und dann von neuem in den Heizraum gelangt. Man kann auch durch eine geeignete Anordnung der Rollen *D* und *F* dafür sorgen, daß jede Hälfte des Zeuges einen doppelt so langen Weg im Heizraum durchläuft.

Es folgt nun das Kalandern auf geheizten Stahlzylindern, dann das Närben. Man läßt das Zeug zwischen einer gravierten Stahlwalze und Kontrewalzen aus

Papier durchlaufen. Indessen hat diese Methode, die sonst die einfachste ist, verschiedene Nachteile: vor allem kommt der hohe Preis der gravierten Stahlwalze, über 1000 Mark, in Betracht, wodurch man wegen der Notwendigkeit verschiedener Närbungsmuster zur Beschaffung eines größeren Satzes von Walzen und damit zu einer bedeutenden Kapitalsanlage gezwungen wird. Andererseits ist die Närbung oft nicht nachhaltig genug, da der Druck auch bei langsamem Durchlauf nur sehr kurze Zeit wirkt. Man hat es deshalb in letzter Zeit vorgezogen, mittels hydraulischer Pressen, deren Stempel auf 80° C. mittels Dampf geheizt ist und das Negativ der Närbung enthält, bei einem Druck von 15 bis 25 Sekunden zu närben; dieses Verfahren ist allerdings umständlicher, dafür aber billiger und erfolgreich. In beiden Fällen ist auf das Einhalten der richtigen Temperatur zu achten. Zu hohe Temperatur treibt das Oel an die Oberfläche, was sich durch fettiges Anfühlen der Ware unangenehm bemerkbar macht, und man muß diesen Uebelstand durch leichtes Bepinseln mit Amylalkohol beseitigen; bei zu geringer Erhitzung ist die Närbung nicht dauerhaft. Stark genärbtes Leder wird hierauf mit einem transparenten Ueberzug von etwas dunklerer Farbe versehen. Pyroxylin wird in Amylazetat und Benzin gelöst und so sparsam wie möglich mit einem feinen Tuch aufgetragen, damit kein Erweichen der unteren Schichten eintritt. Die Farblösung — als Farben empfehlen sich Bismarckbraun, Aurin, Fuchsin, Auramin — muß so vorsichtig aufgetragen werden, daß die Farbe sich nur auf der Oberfläche, nicht in den Vertiefungen der Narbe ansetzt, da auch bei natürlichen Krokodil- und anderen starken Häuten, die Vertiefungen stets heller als die Oberfläche gefärbt sind. Um besondere irisierende oder schimmernde Effekte zu erzielen, kann man diskret feine Fischschuppen, Bronze- oder Aluminiumpulver aufstreuen.

Um den Glanz zu erhöhen und sie ansehnlicher zu machen, werden die meisten Sorten des künstlichen Leders noch mit einem Firnis versehen, der manuell aufgetragen wird. Man verwendet hiezu 10 bis 12 cm lange flache Anstreicherpinsel und zieht dann das Zeug über eine Reihe von dampfgeheizten Rollen, bis das Lösungsmittel ganz verflüchtigt ist. Als Zusammensetzung für den Lack empfiehlt sich folgende:

Amylazetat	45	Volumteile
Holzgeist, 99%	15	„
Fuselöl, raffiniert	3	„
Benzin von 62° Bé.	37	„
Pyroxylin	5	Gewichtsteile

oder folgende, die aber wegen des hohen Oelgehaltes etwas weich ist:

Amylazetat	100	Teile
Zelluloid	7 bis 12	„
Rizinusöl	10 bis 18	„

oder endlich eine Lösung von Schellack und Kampfer in Methylalkohol, gefärbt mit dem Extrakt von Rhus vernicifera. Falls die Färbung ungünstig ausgefallen ist oder beim Närben gelitten hat, kann man dem Lack ein entsprechendes Quantum Farbstoff beimischen. Handelt es sich darum, die Narbe durch ein anderes Muster zu ersetzen, so verwende man einen Lack, der Pyroxylin und Rizinusöl zu gleichen Teilen enthält und führe nach dem Trocknen die neue Narbung aus. Die Ware kann auch nachträglich bemalt werden. Der Farbstoff — Pigmente oder Lacke — wird mit Fuselöl angerieben, mit einem Gemisch aus 80 Teilen Amylazetat und 20 Teilen Fuselöl verdünnt und mit feinen Malpinseln aufgetragen; die Technik ist der Oelmalerei auf Leinwand ähnlich. Da die Lösung sofort tief eindringt, findet eine feste Verbindung mit den unteren Schichten statt und ein Zerfließen tritt nicht ein, so daß die Konturen sehr fein gehalten sein können. Durch nachfolgendes Ueberziehen mit einer sehr dünnen Lage von Pyroxylinlack lassen sich die Farbenübergänge leicht verwaschen, so daß eine fein abgetönte Wirkung entsteht. Man kann auch dadurch besondere Effekte erzielen, daß man z. B. bei einer Narbe, die aus einem Blumendessin besteht, die Blumen koloriert. Es liegt hier nahe, den angedeuteten Zweck durch ein Reliefdruckverfahren zu erreichen, doch hat dieses Problem noch nicht seine endgültige Lösung gefunden.

Feuersicher läßt sich das künstliche Leder machen, indem man der Anstrichmasse ein geeignetes anorganisches Salz zusetzt. Patentiert und erprobt ist folgendes Verfahren. Man bereite ein Lösungsmittel aus wasserfreiem Methylalkohol, Methyläther und einem Kohlenwasserstoff, etwa Benzin, sättige es mit Natronwolframat, Natronphosphat, Alaun, Ammonsulfat oder einem anderen geeigneten Salz. Diese Lösung rühre man mit Nitrozellulose zusammen, reinige sie durch Filtrieren und setze dann das Oel für den Anstrich zu.

Ein Uebelstand bei den meisten künstlichen Ledern ist der unangenehme Geruch, der von dem Ranzigwerden des verwendeten Oels herrührt. Noch lästiger wird er bei Baumwollsamenöl und einigen anderen, wenn sie mit Schwefel behandelt wurden. Die Beseitigung des üblen Geruches (Desodorisation) ist daher eine Lebensfrage für den Marktwert des künstlichen Leders gegenüber Naturleder und anderen konkurrierenden Waren. Als geeignete desodorisiende Zusätze hat man schon empfohlen: Natronbenzoat, salicylsaures Natron, β-Naphthol, Naphthol, Chlorzink, Bromzink oder Jodzink, und die karbolsauren und sulfokarbolsauren Salze. Im übrigen hat man auch ganz gute Erfahrungen mit denjenigen flüchtigen Oelen gemacht, die einen höheren Siedepunkt haben und schwerer verflüchtigen als die bei der Zersetzung des Ricinus- und Baumwollsamenöls freiwerdenden Säuren, und doch nicht zu hoch im Preise stehen. Zu diesen gehören Bernsteinöl, Wachholderöl, und empyreumatisches Birkenöl. Bernsteinöl verleiht der Ware einen nachhaltigen, angenehmen rauchigen Geruch, während man mit Birkenöl den Geruch von Juchtenleder erhält. Das letztgenannte Oel dient zugleich als antiseptischer Zusatz, entweder mit Alkohol und Aether oder mit Talgöl vereinigt. Man setzt es in einem Verhältnis von 0,8 bis 1% der Anstrichmasse zu, da es sich in Amylazetat und Fuselöl mit Leichtigkeit löst. Beschränkte Anwendung hat leichtes und schweres Kampferöl gefunden und verschiedene andere Pflanzenöle, wie Anis-, Bergamott-, leichtes Fenchel-, Schierling-, Kajeput-, Origanum-, Zitronen-, Zedernholz-, Zypressen- und Saffranöl. Das Ranzigwerden wird übrigens sehr beschleunigt, wenn die Rollen mit der fertigen Ware sehr stramm gewickelt sind und in einem warmen, schlecht ventilierten Raume lagern; wo rohes Baumwollsamenöl verwendet war, trat sogar schon Selbstentzündung ein. Zur Konservierung und gegen Insekten und Nagetiere verwendet man verschiedene Zusätze zur Anstrichmasse, wie Eugenol, Isoeugenol, Saffrol, Isosaffrol, Allyl- und Diallylmalonat, Styracin, Benzylazetat, Inden, Styrol, Allylcinnamat und Zyklopentadien; sie sind in Holzgeist oder Amylazetat ohne Schwierigkeit löslich. Patentiert ist der Zusatz von Metanitroparakresol, das in Azeton leicht löslich ist; abzuraten dagegen ist von einer Lösung von Paraformaldehyd in Glyzerin. Man kann auch vor dem Anstrich das Zeug mit α- oder β-Naphthol, α- oder β-Naphthylamin, Naphthalin oder Kresol auf der Anstrichseite imprägnieren, jedoch macht dies zu viel Arbeit.

Eine Verbilligung der Herstellungskosten ist das nächstliegende Problem in der Fabrikation von Kunstleder, damit es weiterhin seinen Markt behaupten und vergrößern kann. Mit einer dauernden Reduktion der Preise für das Unterlagetuch und für das Zelluloid



ist wohl kaum zu rechnen. Das erste, woran man sich halten könnte, wäre die Wiedergewinnung der relativ teuren verdampften Lösungsmittel, die ein Drittel, bei manchen Ledern sogar bis zur Hälfte, der Kosten des Anstrichmaterials ausmachen. Man hat jedoch mit dieser Wiedergewinnung noch keine befriedigenden Erfahrungen gemacht. Einige der versuchten Systeme seien hier angegeben. Gray umgibt den Heizraum mit einem luftdicht abgeschlossenen Gehäuse, die Dämpfe ziehen in einen Kondensator ab, wo der größte Teil sich niederschlägt, während der Rest mit der Luft zum Heizraum zurückkehrt (Engl. Pat. Nr. 19710, 1891). Nach De Groussilliers werden die Dämpfe durch einen Ventilator in die Kondensatoren abgesaugt, wo sie durch Druck und niedere Temperatur verdichtet werden (Engl. Pat. Nr. 13562. 1895). Bei Liebrecht (Franz. Pat. 352298, 1905) befinden sich am Boden der Trockenkammer Tröge mit durchlöcherten falschen Böden, in denen sich die schweren Dämpfe ansammeln und durch Pumpen in stark abgekühlte Flüssigkeiten abgesogen werden. Das Verfahren konnte auch für Dämpfe, die leichter sind als Luft, modifiziert werden. Azetondämpfe treibt Harrison (Franz. Pat. Nr. 381529, 1907) in Bäder aus wässriger Chlorkalziumlösung und gewinnt aus diesen das Azeton durch Destillieren zurück. Indessen der Erfolg ist bei allen diesen Methoden unbefriedigend, namentlich wenn man die nicht geringen Anlagekosten und den laufenden Aufwand für Kondenswasser etc. in Betracht zieht; es bleibt also hier noch sehr viel zu tun übrig. Die anderen Bestrebungen zielen darauf ab, die Anstrichmassen zu verbilligen. also die Verwendung von Nitrozellulose und ihrer teuren Lösungsmittel herabzusetzen. Um der Forderung, daß das Leder elastisch und wasserdicht sei, gerecht zu werden, muß die dem Zeug zunächst liegende und die äußerste Schicht wasserdicht sein, also kann es sich nur darum handeln, die Zwischenschichten durch eine billigere Füllmasse zu ersetzen. Die ideale Füllmasse müßte selbst billig und in billigen Mitteln löslich sein, wobei als das wohlfeilste Wasser zu erstreben, daneben aber zum Zwecke der festen Verbindung auch in den Lösungsmitteln der Pyroxylinschichten, namentlich in Amylazetat, sich lösen. Diese ideale Füllmasse ist noch nicht gefunden. Glukose, Dextrin, Gummi, Ghatti, Tragacanth, die man vorgeschlagen hat, sind wohl in Wasser, nicht aber in den Paraffinalkoholen oder den entsprechenden Azetaten löslich. Das nächstbillige Lösungsmittel nach Wasser ist hier wohl Benzin. Die Anwendung von starker Essigsäure, die sowohl Gelatine als Pyroxylin löst, verbietet sich deshalb, weil sie die Maschinenteile zerstört und ihre Dämpfe die Augen stark angreifen. Das Verfahren von Goldsmith (Ver. Staaten Pat. Nr. 841509, 1907) verwendet unvollständig vulkanisierte Oele, den sogenannten Kautschukersatz. Allerdings sind im allgemeinen die vulkanisierten Oele biegsam aber wenig zäh, und wenn die Vulkanisation zu weit getrieben wurde, sind sie in allen Mitteln unlöslich. Man vulkanisiert mit Schwefelchlor, so daß das Oel noch in Benzin und Amylazetat löslich ist, und mischt seine Lösung mit einer Pyroxylinlösung. Der Anstrich erfolgt in der üblichen Weise, die Ware besitzt jedoch keine große Festigkeit. Meers (Ver. Staaten Pat. Nr. 837700, 1906; außerdem in England und Frankreich) stellt den ersten Anstrich aus Pyroxylin her, und bringt nach dem Kalandern auf diese Schicht einen gefärbten Leinölfirnis, der keine Nitrozellulose enthält; die Biegsamkeit wird durch einen kleinen Zusatz von Guttapercha erhöht.

Es bleibt uns noch übrig, auf verschiedene Spezialsorten des Kunstleders einzugehen. 1. Sanitätsleder zur Verwendung in Krankenhäusern, Krankenwagen usw. Der Anstrich erfolgt auf beiden Seiten der Tuchunterlage, ist dunkelgrau und reich an Pyroxylin. Besondere Schmiegsamkeit wird nicht verlangt, dagegen hält es, wenn sachgemäß hergestellt, Hitze, die Behandlung durch oftmaliges Desinfizieren und die üblichen Desinfektionsmittel selbst, sowie organische und verdünnte anorganische Säuren aus. Der Anstrichmasse setzt man Antiseptica, wie Jodoform, Sublimat oder dergleichen zu. 2. Antikleder, von dem verlangt wird, daß es „alt" und abgenutzt aussieht. Vor allem muß die Anstrichmasse arm an vegetabilischem Oel sein. An der Stelle, wo das Zeug unter dem Messer der Anstrichmaschine wieder hervorkommt, wird durch einen Bestäuber Lampenruß, in Fuselöl angerieben, aufgespritzt. Soll zugleich ein metallschimmerndes Aussehen durch Zusatz von Bronzestaub zur Pyroxylinlösung erzielt werden, so empfiehlt es sich, dieses Gemisch erst wenige Stunden vor dem Anstrich herzustellen, da sonst ein Gelatinieren und Unbrauchbarwerden der Anstrichmasse eintritt. Bei Verwendung von Aluminium statt Bronze ist dies weniger zu befürchten; das letztere erfordert dann auch keinen Firnis oder transparenten Ueberzug zum Schutze gegen Bildung von Sulfiden oder Schwefelwasserstoff. Bei billigeren Artikeln dieser Art verwendet man in der Anstrichmasse auch Harz und die weichen Kopalsorten; indessen treiben diese Mittel nach längerem Liegen der Ware leicht an die Oberfläche und müssen dann durch Abreiben mit Benzin bezw. Fuselöl entfernt werden. Im übrigen werden namentlich bei Antikleder die weiter oben (beim transparenten Ueberzug) erwähnten Mittel angewendet, nur darf der Ueberzug hier nicht glänzen. Um das verbrauchte Aussehen zu erzielen, hat man auch schon versucht, beim Närben abgenutzte Stahlwalzen zu verwenden; ebenso lassen sich auch durch manuelle Behandlung noch besondere Effekte erreichen. 3. Chamoisleder. Das künstliche Chamoisleder fällt ebenso schmiegsam und weich aus wie das natürliche, dagegen ist es nicht wasserdurchlässig. Als Unterlage verwendet man ein Baumwollzeug, bei dem die Kette aus gelb (mit Curcumin oder Chrysophenin) gefärbten, der Einschlag aus weich gesponnenen ungefärbten Fäden besteht. Eine Lösung von Kollodium in Essigsäure mit genügendem Zusatz von Lanolin wird auf das Zeug gegossen, worauf man es noch in ein Bad mit Türkischrotöl bringt, um die Weichheit zu erhöhen. Nach einem anderen Verfahren werden präparierte natürliche Schafhäute mit einer Methylalkohollösung von Pyroxylin bestrichen, womit man ein brauchbares Polierleder erhält; man hat es frei, der Anstrichmasse noch etwas Schmirgel oder sonst geeignete Poliermittel zuzusetzen. 4. Sohlleder. Gemahlene Lederabfälle werden mit einer Lösung von Pyroxylin in Methylalkohol und Amylazetat zusammengerührt, in Formen etwas trocknen gelassen und dann unter hydraulischem Druck zwischen erhitzten Platten festgepreßt, worauf man sie noch vollkommen trocknen läßt. Indessen ist dieses Produkt wenig dauerhaft und besitzt den großen Nachteil gegenüber dem natürlichen Sohlleder, so unelastisch und geräuschvoll zu sein fast wie Holzsohlen. Nach einem französischen Patent (Nr. 375564, 1907) werden sehr zähe und elastische Ramiefasern mittels Pyroxylin mit oder ohne Zusatz von Kampher und verharzendem Oel zusammengepreßt. Dagegen kann für Brandsohlen und ähnliche Zwecke ein sehr geeignetes, dabei vollkommen wasserdichtes, künstliches Leder nach dem Verfahren von Walden (Ver. Staaten Pat. Nr. 656869, 1900) hergestellt werden. Als Unterlage verwendet man Drillich oder schweres Segeltuch. An der Stelle, wo das angestrichene Zeug unter dem Messer der Anstrichmaschine wieder hervorkommt, wird es durch ein Rührsieb mit gemahlenen Lederabfällen bestreut und läuft dann durch Eisenwalzen, wo das Ledermehl in die Anstrichmasse eingepreßt wird, und hierauf über geheizte Walzen von 75—80°, wo nach vollständigem Trocknen der überstehende Lederstaub

abgebürstet wird. Sohlleder könnte man auf analoge Weise dadurch herstellen, daß man zwei Lagen Zeug durch Pyroxylin-Lederkitt aufeinanderklebt und einen starken Anstrich nach dem geschilderten Verfahren anbringt. Das Ledermehl kann auch durch Schwammpulver, Korkmehl, Haare oder Hanf ersetzt werden. 5. Lackleder. Ebensowenig wie gutes Sohlleder ließ sich bisher ein vollwertiges Lackleder künstlich herstellen. Es fallen hier vorwiegend zwei Nachteile ins Gewicht: Durch das Gewebe der Unterlage erhält auch der Anstrich eine bestimmte Textur, welche die Illusion natürlicher Ware stört, und wenn man diese Textur durch eine Zahl von Anstrichen verwischen will, wird die Ware brüchig. Das Gewebe, bei dem dieser Uebelstand noch am wenigsten zutage tritt, ist Satin, weil hier Kette und Einschlag ganz gleichartig sind. Der zweite Nachteil ist Mangel an Festigkeit, verglichen mit natürlichem Lackleder. Daher fällt das größte und wichtigste Anwendungsgebiet, nämlich für Schuhe, fast ganz außer Betracht und Verwendung bleibt nur für Pferdegeschirr, Karrosserien und sonstigen Sattlerbedarf, wo Steifheit des Leders nicht Erfordernis ist. Die beste Methode ist vorläufig noch folgende: Man bestreicht den Satin mit einer ersten Schicht, die reich an Leinöl ist, läßt vollständig trocknen und beseitigt die „Nadellöcher" durch Kalandern; hierauf erst bringt man die übrigen Anstriche an, von denen der letzte äußerst dünnflüssig sein muß. Eine zweite Methode besteht darin, daß man eine Masse, bestehend aus gelöstem Pxroxylin, einem vegetabilischen Oel, Terpentin und Farbe auf eine Glasplatte ausgießt und den so erhaltenen Film durch Kalandern auf die Unterlage aufpreßt, die mit Azeton oder Aethylazetat angefuchtet ist. 6. Wagendeckenleder. Die Anstrichmaße enthält entweder sehr viel Rizinusöl, um die Geschmeidigkeit zu erhöhen, oder sie besteht aus einem Gemisch von Kautschuk und Pyroxylin, um die Temperaturschädigungen, namentlich wiederholtes Gefrieren und Auftauen, besser auszuhalten. Wegen des Faltens und Zusammenlegens ist dies hier besonders wichtig. Der erste Anstrich besteht aus Pyroxylin, der zweite aus einer Lösung von Kautschuk in Benzin und Amylazetat, der oberste wieder aus Pyroxylin mit vegetabilischem Oel. Für billigere Ware können auch die Kautschuksurrogate verwendet werden, die jedoch die Güte beeinträchtigen. Die Verwendung von Harz ist deshalb wenig empfehlenswert, weil es mit der Zeit an die Oberfläche treibt. 7. Lederkitt. An dieser Stelle mögen die Mittel Erwähnung finden, die man zum Zusammenleimen von angestrichenen Zeugbahnen und von Gürteln und zur Reparatur von Kunstlederwaren benützt, wo keine Zugfestigkeit beansprucht wird. Ein älterer Kitt dieser Art enthält 75 % Pyroxylin und 25 % Kampher in Azeton und Holzgeist gelöst; ein anderes besteht aus Pyroxylin mit Kautschuk, Harz oder Leinöl, und teilweise mit Borax verseiftem Schellack und wurde „Xylonitfirnis" genannt; das Lösungsmittel ist ähnlich; es muß einen niedrigen Siedepunkt haben. Einen brauchbaren Kitt erzielt man durch Auflösen von 180 g Pyroxylin in einem Lösungsgemisch von

Amylazetat	55 %
Fuselöl	12 „
Azeton	10 „
Benzin	23 „

worauf man das Ganze mit einer Lösung von 150 g Kautschuk in 210 g Schwefelkohlenstoff mischt. Ellis (Ver. Staaten Pat. Nr. 778 232, 1904) verwendet

Nitrozellulose	4,5 kg	
Amylazetat	4,5 l	
Azeton	36 „	
Kreosot	1 „	(Deodorisator)
Kampher	1,8 kg.	

Beim Leimen verfährt man ebenso wie bei der Reparatur von Fahrradschläuchen.

Das Wasserdichtmachen von Geweben unterscheidet sich von der Kunstlederfabrikation wesentlich nur dadurch, daß nicht die sonstigen Eigenschaften und das Aussehen des Leders verlangt werden. Ebenso nahe verwandt mit der Kunstlederbranche ist die Anfbereitung des natürlichen Leders zu Lack- und Glanzleder nach modernem Verfahren. In einem späteren Artikel soll hiervon ausführlich die Rede sein.

Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschuk.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau. (Schluß.)

Für größere Pressen sind die beschriebenen Einrichtungen schon wegen des gußeisernen Kessels nicht verwendbar. Eine horizontale Kesselpresse, welche diesen Mangel nicht aufweist und daher besonders für große Ausführungen geeignet ist, ist in Fig. 17 im vertikalen Längsschnitt dargestellt. Es ist die Bauart von Shaw (Amerik. Ptschr. 758 864). Der Kessel 1 ruht auf sieben Pressenzylindern 2, die mit ihm fest verbunden sind. Die gesamten übrigen Teile der Pressen: Kopf 3, Säulen 4 und bewegliche Preßplatte 5 befinden sich innerhalb des Kessels. Der Deckel wird am Kessel durch einen Verschluß befestigt, der mit dem in Figuren 7 und 8 veranschaulichten im wesentlichen übereinstimmt. Die Presse ist vor allem zum Vulkanisieren von massiven Radreifenbandagen bestimmt, die in Strängen von etwa 4,5 m in Formen eingelegt sind. Jede Formplatte 6 enthält 10 Stränge nebeneinander, sechs derartige Platten werden unter Zwischenschaltung von Querleisten 7 übereinander angeordnet, so daß gleichzeitig 270 m Reifenbandagen vulkanisiert werden.

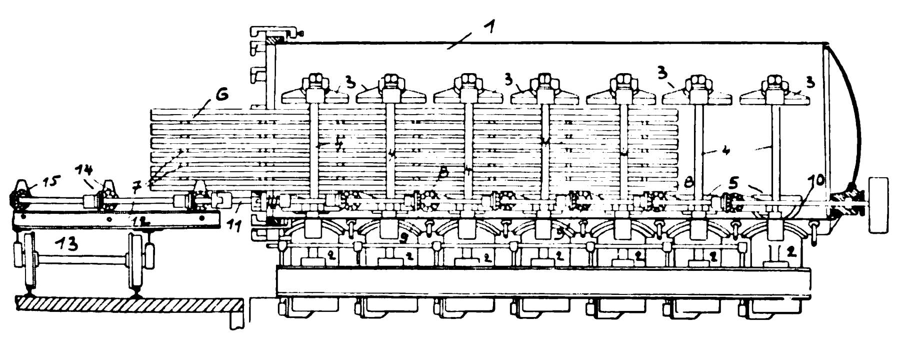


Fig. 17. Horizontale Kesselpresse von Shaw.

Um eine derartige Formenmenge in den Kessel einzubringen und nach der Vulkanisation wieder zu entfernen, sind natürlich besondere maschinelle Einrichtungen erforderlich. Hierzu sind im Kessel zwischen den einzelnen Pressen Walzen 8 gelagert, die durch Kegelräder 9 und Welle 10 mittels eines Riemenantriebes gedreht werden können. Die Walzen sind derart angeordnet, daß ihre Fläche über die Ebene der völlig gesenkten Preßplatten 5 vorsteht, so daß die auf diesen Platten liegenden Formen sich beim Senken der Platten auf die Walzen 8 auflegen. Setzt man die Welle 10 dann in Rotation, dann werden die Formen bei entsprechender

Drehrichtung nach außen geschoben. Das an der Kesselöffnung liegende Ende der Welle 10 kann durch ein Kupplungsstück 11 mit einer Welle 12 verbunden werden, die auf einem Wagen 13 gelagert ist und mittels der Kegelräder 14 Walzen 15 drehen kann, auf denen die zur Vulkanisation fertigen Formen unter Benutzung eines Kranes übereinander aufgebaut werden. Es können daher die Formen sowohl vom Wagen 13 in den Kessel als auch umgekehrt aus letzterem herausbefördert werden.

Die Fig. 18 zeigt die Gesamtanlage. Der Laufkran 16 dient zum Transport der Formen von den Tischen 17 zum Wagen 13 und umgekehrt, mittels Kran 18 wird der Deckel 19 des Kessels 1 gehoben oder vor den Kessel gebracht. Der Antrieb der Welle 10 erfolgt von der Deckentransmission 20 mit Wendegetriebe. Vor dem Kessel befindet sich ein Aufzug 21, dessen Schale 22 sowohl auf dem Boden als auch auf der Decke Gleise trägt für einen Wagen 13. Die Schale 22 kann völlig in ein Bassin 23 gesenkt werden, das Kühlwasser enthält. Nach dem Oeffnen des Kessels wird die Schale soweit gehoben, daß ihre Bodenfläche mit dem Fußboden des Arbeitsraums in einer Ebene liegt.

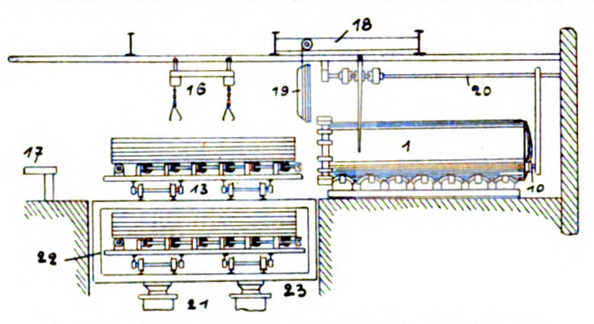


Fig. 18. Anlage einer Kesselpresse von Shaw.

Nun wird ein leerer Wagen auf diesen Boden gefahren und durch Ingangsetzen der Welle 10 mit den im Kessel befindlichen Formen gefüllt. Hierauf senkt man die Schale mit den Formen in das Bassin 23 und fährt auf die Decke der Schale einen mit Formen beladenen Wagen. Sodann kuppelt man die Welle 12 auf dem Wagen mit der Welle 10 im Kessel, läßt diese im entgegengesetzten Sinne umlaufen als vorher, und die Formen werden in den Kessel hineingeschoben. Nach dem Verschließen wird Dampf in den Kessel gelassen und schließlich werden die Pressen angezogen. Der leere Wagen wird jetzt auf ein Seitengleis abgestellt, die Schale gehoben und der gefüllte Wagen zu den Arbeitstischen gefahren, wo die Formen entleert und wieder mit rohen Reifen gefüllt werden.

Wesentlich zahlreicher als die Kesselpressen mit liegendem Kessel sind diejenigen mit stehendem Kessel. Dies ist schon in der allgemeinen Anordnung der vertikalen Pressen und vieler Formen übereinander begründet.

In Fig. 19 ist eine solche Kesselpresse dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Bauart von Decauville (Britische Ptschr. 28539 v. J. 1904), sie stimmt indessen im wesentlichen mit den Ausführungen deutscher Firmen überein. Der Pressenkopf 1, der den Deckel des Kessels bildet, ist mit dem Fuß 2, in dem der Preßzylinder 3 gelagert ist, durch kräftige Säulen 4 starr verbunden. Beim Oeffnen des Kessels 5 wird demgemäß nicht der Deckel abgehoben, sondern der Kessel 5 gesenkt. Um dies zu ermöglichen, ruht der Kessel auf mehreren Druckwasserkolben 6. Die Verbindung zwischen Kessel und Deckel wird durch die bekannten Klappschrauben 7 bewirkt. Die bewegliche Preßplatte 8 ist auf dem langen Kolben 9 befestigt, der sich im Zylinder 3 bewegt und wird durch Rollen an Schienen im Kessel geführt. Zur Einführung der Formen wird die Platte 8 bei geöffnetem Kessel bis zum Deckelflansch

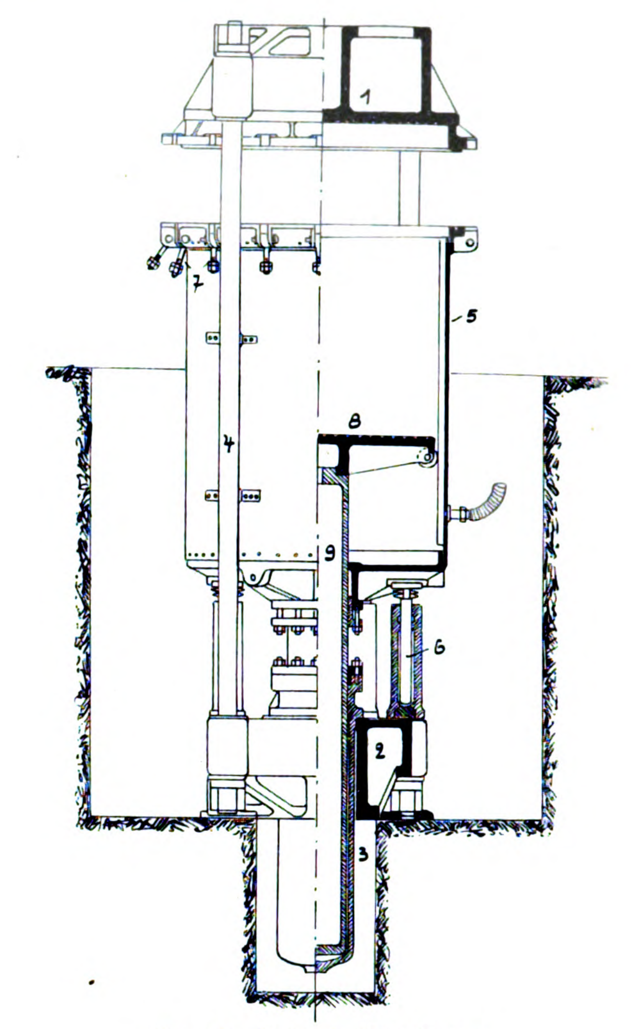


Fig. 19. Stehende Kesselpresse.

gehoben und nunmehr eine Form auf Platte 8 aufgeschoben. Darauf senkt man die Platte 8 um die Stärke der Form, bringt eine zweite auf die erste und so fort, bis der Kessel angefüllt ist. Sodann hebt man den Kessel bis an den Deckel heran, verbindet beide durch die Klappschrauben und läßt bei gleichzeitiger Zusammenpressung der Formen Dampf in den Kessel.

Anstatt den Kessel zu bewegen, hat man die Pressensäulen am Fuß drehbar befestigt, so daß der Deckel abgehoben werden kann (Amerik. Ptschr. 949 428). Der Kessel wird hierbei durch den Druck der Presse gegen den Kesseldeckel gepreßt, zu welchem Zweck auf der obersten Form eine Platte angeordnet wird, die mit Vorsprüngen unter innere Ansätze des Kesselflansches greift. Damit der Kesselmantel durch die Presse nicht beansprucht wird, ist der Kessel auf Stützen gelagert, die mit langen Zapfen in Führungen am Kesselboden sich erstrecken.

Bei Anwendung des wiederholt erwähnten Drehverschlusses von Shaw (Fig. 7 und 8) ergibt sich eine sehr einfache Kesselpresse (Amerik. Ptschr. 758 865). Der Kesselmantel ist unten an einem Flansch am Pressenzylinder angenietet und trägt oben den Verschlußteil. Hierbei hat allerdings der Kesselmantel den vollen Pressendruck auszuhalten.

Eine eigenartige Kesselpresse, bei der das Verschließen des Kessels nur durch einen Preßkolben erfolgt, ist die in Fig. 20 abgebildete Kesselpresse ebenfalls von Shaw (Amerik. Ptschr. 758 863). Der Kesselmantel 1 trägt oben einen einfachen Flansch 2 und ist unten fest mit dem Pressenzylinder 3 verbunden, dessen Flansch den Kesselboden bildet. Im Zylinder 4 ist ein hohler Kolben 4 geführt, an dem unten eine Platte 5 mit Dichtungsringen befestigt ist. Der kräftige Kopf 6

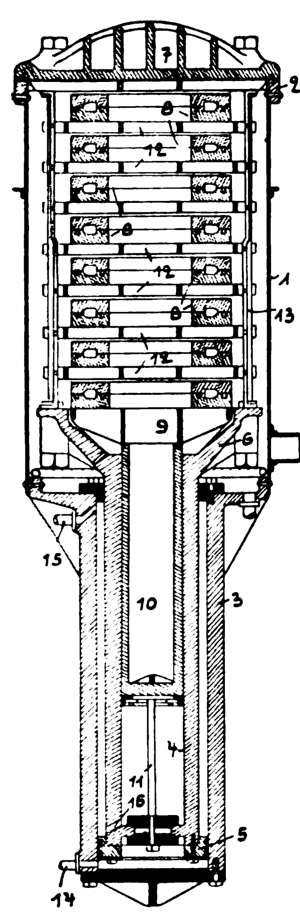


Fig. 20. Kesselpresse von Shaw mit durch Preßkolben bewegtem Verschluß.

des Kolbens 4 steht durch mehrere Schrauben mit dem Kesseldeckel 7 in fester Verbindung. Die Formen 8 ruhen auf dem gitterartigen Kopf 9 des Kolbens 10, der im Kolben 4 dicht geführt ist und sich in seiner untersten Lage auf die Stange 11 aufsetzt. Die zwischen den einzelnen Formen vorgesehenen Gitter 12 besitzen Zapfen, die sich auf Stufen der Gestelle 13 auflegen können, so daß die Gitter wohl nach oben gehoben werden können, beim Aufhören des Preßdruckes indessen in bestimmter Entfernung voneinandergehalten werden.

Die Wirkungsweise der Einrichtung ist folgende: Läßt man Preßwasser durch Rohr 14 unter Kolben 4, so wird der Deckel 7 vom Kessel abgehoben und ebenso der Kolben 10 mit den Formen 8 nach oben bewegt. Erfolgt diese Bewegung stufenweise, dann können die Formen nach und nach einzeln von ihren Traggittern 12 seitlich entfernt werden. Beim hierauf folgenden stufenweisen Senken des Kolbens 4 werden die Gitter wieder mit neu gefüllten Formen beschickt, bis nach vollendeter Füllung des Kessels der Deckel sich auf den Kessel aufsetzt. Nunmehr läßt man Druckwasser durch das Rohr 15 einfließen, wodurch der Kolben 4 nach unten gepreßt wird, so daß eine Abdichtung zwischen Kessel und Deckel erreicht wird. Gleichzeitig tritt das Wasser durch Kanal 16 in den Kolben 4 und treibt den Kolben 10 nach oben, wodurch die Formen zwischen dem durch Kolben 4 nach unten gezogenen Deckel 7 und dem Kopf des Kolbens 10 gepreßt werden. Durch Dampf, der in den Kessel gelassen wird, wird sodann die Vulkanisation bewirkt.

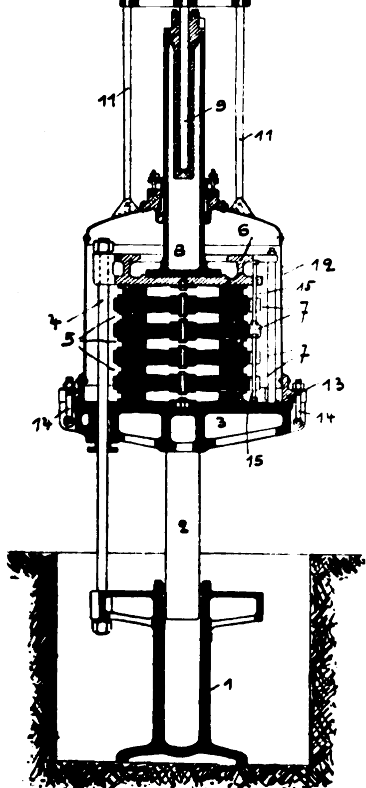


Fig. 21. Vertikale Kesselpresse der Société A. Olier & Co.

Bei den bisher beschriebenen vertikalen Kesselpressen haben die Preßkolben eine recht erhebliche Länge, obwohl zum Zusammenpressen der Formen nur ein kleiner Kolbenhub erforderlich ist. Diese Ausbildung ergibt sich daraus, daß der Preßkolben als Hebevorrichtung für die Formen beim Füllen und Entleeren des Kessels dient.

Kürzere Kolben werden erhalten, wenn der Kessel selbst beweglich angeordnet ist. Eine solche Einrichtung der Société A. Olier & Co. zeigt Fig. 21 (Französische Patentschrift 431 236). Die Presse besteht aus dem Zylinder 1 mit Kolben 2, und beweglicher Preßplatte 3 der oberen Kopfplatte 6, welche durch Schrauben 4 mit dem Zylinder 1 fest verbunden ist, sowie einigen Zwischenplatten 7 mit den Formen 5. Die Platte 6 trägt einen Zylinder 8, in dem ein Kolben 9 beweglich ist, der mittels der Traverse 10 und den Zugstangen 11 mit dem Kessel 12 in Verbindung steht Der Kesselflansch 13 kann an der Platte 3 durch die bekannten Klappschrauben 14 befestigt werden. Zur Entleerung der Presse wird nach dem Lösen der Kesselschrauben 14 der Kolben 9 nach oben bewegt, so daß der Kessel 12 abgehoben wird und die Formen 5 freiliegen. Nun senkt man die Platte 3, wobei die Zwischenplatten 7 entsprechend den vorgesehenen Schleppschrauben 15 in bestimmtem Abstande voneinander hängen bleiben und die Formen werden geöffnet. Da die Formkerne von kräftigen Federn getragen werden, findet hierbei ein Abheben der Kerne von den Formen statt.

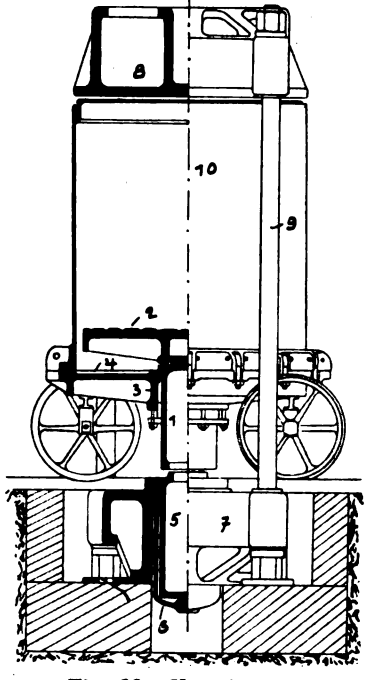


Fig. 22. Kesselpresse.

Ebenfalls mit beweglichem Kessel ist die Presse von Decauville ausgerüstet, welche die Figur 22 veranschaulicht (Franz. Ptschr. 373 859). Hier ist der Preßkolben in zwei Teile geteilt, den oberen Teil 1, der die bewegliche Platte 2 trägt und durch Stopfbüchse 3 im Kesselboden 4 hindurchtritt und den unteren Teil 5, der sich im Zylinder 6 des Pressenfundaments 7 bewegt. Der Teil 5 greift mit einem Führungsansatz in das untere Ende von Teil 1 und besitzt genau den gleichen Durchmesser wie dieser. Die Oberplatte 8 der Presse ist durch die Säulen 9 mit dem Fundament 7 verbunden. Der Kessel 10 ist oben durch einen festen ebenen Boden verschlossen, der sich gegen die Platte 8 legen kann und wird an dem Boden 4 durch Klappschrauben befestigt. Der Boden 4 ist mit mehreren Rädern versehen, so daß nach dem völligen Senken des Kolbens 5 der Kessel aus der Presse heraus und unter eine Hebevorrichtung gefahren werden kann, mittels welcher der Kessel 10 hoch gehoben wird, nachdem die Klappschrauben gelöst und zurückgeklappt wurden. Beim Pressen der Formen wird Kesselboden 4 bis zur Anlage gegen Platte 8 angehoben, so daß der Kessel frei hängt und sich ohne Behinderung ausdehnen kann. Die Presse ist besonders für große, schwere Formen geeignet.

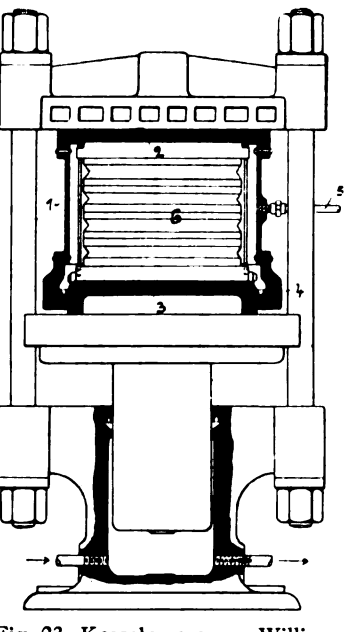


Fig. 23. Kesselpresse von Williams.

Schließlich sei noch die Kesselpresse von Williams erwähnt (Amerik. Ptschr. 933 868). Bei dieser (Fig. 23) ist zu einer Presse, die sich von den üblichen Vulkani-

sierpressen im Wesen nicht unterscheidet, lediglich ein Kessel mit Mantel 1, Deckel 2 und Boden 3 hinzugefügt. Der Boden 3 ist außen als Führungsfläche ausgebildet, an der ein Flansch 4 am Mantel 1 dampfdicht geführt ist. Der Heizdampf wird durch Rohr 5 in den Kessel geleitet, 6 sind die Vulkanisierformen. Die ganze Einrichtung kann ohne weiteres zwischen die Platten einer gewöhnlichen Presse geschoben werden und verwandelt diese in eine Kesselpresse.

Außer den bisher erläuterten Vulkanisiervorrichtungen ist noch eine große Anzahl von Vorrichtungen bekannt und im Gebrauch, welche speziellen Zwecken dient. Eine auch nur kurze Beschreibung der wesentlichsten Typen würde über den Umfang der vorliegenden Abhandlung weit hinausgehen. Es sei indessen noch eine Gattung erwähnt, welche allgemeines Interesse bietet, nämlich diejenige der Vorrichtungen zum Vulkanisieren von Kautschukgegenständen in beliebigen Längen. Die üblichen Vulkanisiervorrichtungen, vor allem die Vulkanisierkessel, gestatten naturgemäß nur die Behandlung von Gegenständen, die nicht länger sind, als die Kessel selbst, so daß z. B. zum Vulkanisieren von Schläuchen von 35 m Länge ein ebenso langer Kessel erforderlich ist. Daß derartige Vorrichtungen hinsichtlich des Raumbedarfs und des aus ihrer Größe sich ergebenden Wertes die Fabrik ziemlich erheblich belasten, ist ohne weiteres klar, man hat daher auf verschiedene Weise versucht, diese Mängel zu beseitigen. Ein einfaches Mittel, lange Kessel zu vermeiden, besteht darin, daß die Schläuche oder Stränge, um solche Gegenstände handelt es sich in erster Linie, auf eine Trommel in Schraubenwindungen aufgewickelt und mit dieser in einen kurzen Kessel eingebracht werden (z. B. Britische Ptschr. 5515 v. J. 1903). Statt dessen führt man die Gegenstände um profilierte Walzen, die von einem endlosen Bande umgeben sind, welches den Kautschuk in die Profilierung einpreßt. Die Walzen selbst, sowie Heizkammern, welche die Walzen teilweise umschließen, werden mit Dampf gefüllt (Britische Ptschr. 2939 v. J. 1903). Bei diesen Vorrichtungen findet jedoch eine Krümmung der Kautschukgegenstände statt, die zur Folge hat, daß die fertigen Schläuche sich von selbst krümmen. Wegen dieser unangenehmen Erscheinung sucht man die Schläuche usw. möglichst gerade zu führen. Bei der Vorrichtung von Lake (Britische Ptschr. 2341 v. J. 1883) schließt sich an die Schlauchpresse, mit der die Stränge geformt werden, ein an beiden Enden offenes Rohr an, das von einem mit Dampf gefüllten Heizmantel umgeben ist. Durch dieses Rohr bewegt sich ein endloses Förderband hindurch, das den zu vulkanisierenden Gegenstand trägt. Die Länge des Rohres, die Geschwindigkeit der Bewegung des Förderbandes und die Temperatur im Rohr sind so bemessen, daß der Gegenstand fertig vulkanisiert das Rohr verläßt. Handrock (D. R. P. 173082) benutzt zum gleichen Zweck ein elektrisch beheiztes Rohr. Damit dieses nur kurz zu sein braucht, wird eine hohe Erhitzung angewendet. Bei einer Temperatur von 500° C. soll eine völlig richtige Vulkanisation in 25—30 Sekunden erhalten werden. Die Zusammensetzung der Masse und die Rohkautschuksorte sind hierbei natürlich von nicht geringer Bedeutung. Bei den zuletzt erwähnten Vorrichtungen findet die Vulkanisation unter Atmosphärendruck statt, was, wie bereits früher bemerkt wurde, nicht immer zulässig ist. Außerdem treten auch die Mängel der Heißluftvulkanisation ein. Die Einrichtung von Gratama (D. R.-P. 198881 und Britische Ptschr. 26627 v. J. 1907), welche in Fig. 24 schematisch veranschaulicht ist, gestattet die Anwendung von Dampf auch unter höherem Druck als 1 Atmosphäre. Mehrere Rohre 1 sind zweckmäßig vertikal nebeneinander angeordnet und durch Anschlußstücke 2 derart miteinander verbunden, daß jedes Rohr oben an das eine und unten an das andere der beiden benachbarten Rohre angeschlossen ist. In den Anschlußstücken 2 sind Scheiben 3 drehbar gelagert, das erste und das letzte Stück 2 tragen oben offene Rohre 4, die ebenso wie das betreffende Anschlußstück mit Quecksilber gefüllt sind. Der zu vulkanisierende Strang wird über die Scheiben 5 und 6 in das Rohr 4 eingeführt, gelangt über die erste Scheibe 3 in das erste Standrohr 1, aus diesem über die zweite Scheibe oben in das zweite Rohr 1 und so fort im Sinne der Pfeile 7 durch sämtliche Rohre hindurch, bis er über Scheiben 8 und 9 abgeführt wird. Der Dampf wird durch Rohr 10 zugeleitet, das Kondenswasser fließt durch Rohr 11 ab. Die Führung über Scheiben ist hier nicht nachteilig, da der Strang abwechselnd nach entgegengesetzten Seiten gekrümmt wird. Die Vorrichtung wird im wesentlichen für geringe Pressungen in Frage kommen, denn schon bei dem vielfach üblichen Vulkanisierdruck von 4½ Atmosphäre müssen die Rohre 4 etwa 3,5 m lang sein.

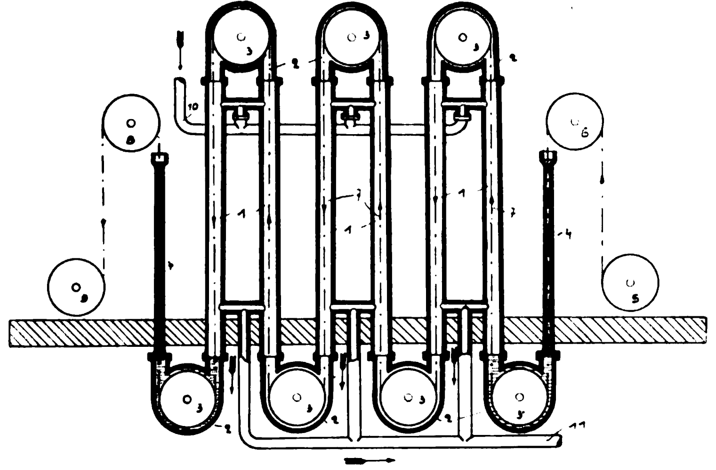


Fig. 24. Vulkanisiervorrichtung von Gratama.

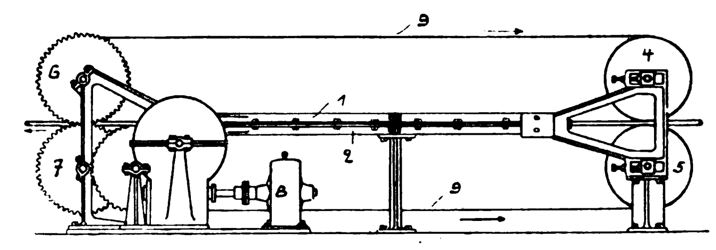


Fig. 25. Vulkanisiervorrichtung von Gammeter.

Eine erheblich größere Pressung gestatten die Vorrichtungen von Gammeter. Fig. 25 zeigt von derjenigen gemäß D. R.-P. 202592 eine Seitenansicht, Fig. 26 einen Querschnitt der Form. Zwei hohle mit Dampf gefüllte Kammern 1 und 2 sind fest miteinander verbunden und enthalten die Formräume 3 zur Aufnahme der Kautschukstränge. An beiden Enden der Kammern sind Scheiben 4, 5 6 und 7 angeordnet, von denen letztere durch einen Motor 8 gedreht werden. Um die Scheiben 4 und 6 sowie 5 und 7 ist eine Anzahl von Drähten 9 gelegt, welche durch die Formhöhlung der Kammern 1 und 2 geführt sind und die Wandungen der Form völlig bedecken, so daß der eingebrachte Kautschukgegenstand allseitig von diesen Drähten umgeben ist. Führt man den Kautschukstrang zwischen den Scheiben 4 und 5 ein und läßt die Scheiben 6, 7 derart rotieren, daß die Drähte 9 sich im Sinne der Pfeile bewegen, dann wird der Strang durch die Form gezogen und gleichzeitig vulkanisiert. Durch entsprechende Bemessung der Formhöhlung und des Kaut-

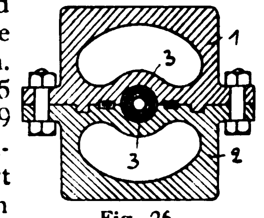


Fig. 26.

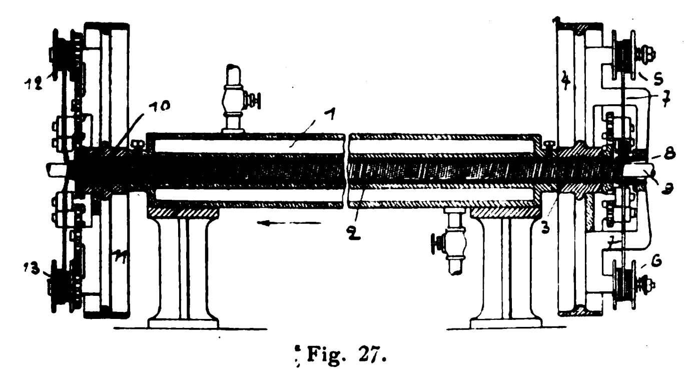


Fig. 27.

schukgegenstandes kann man recht erhebliche Pressungen erhalten. Schläuche werden an einem Ende verschlossen und mit Wasser, Luft usw. unter dem erforderlichen Druck gefüllt. Bei der Vorrichtung nach Amerik. Ptschr. 1004865 (Fig. 27) werden die Kautschukstränge ebenfalls mittels Draht umhüllt, dieser ist jedoch nicht parallel zur Bewegung des Schlauches usw. geführt, sondern in Schraubenwindungen um diesen herumgewickelt, es handelt sich also im wesentlichen um Vulkanisation von Gegenständen mit kreisförmigem Querschnitt. Zur Herstellung der Umwicklung ist auf jedem Ende 3 des durch die Vulkanisierkammer 1 sich erstreckenden Führungsrohres 2 ein Rad 4 drehbar angeordnet, das Spulen 5 und 6 trägt, von denen der Draht 7 abgewickelt und durch ein Mundstück 8 zum Schlauch 9 geführt wird. Auf dem entgegengesetzten Ende 10 des Rohres 2 sitzt ein zweites Rad 11, an dem eine entsprechende Aufwickelvorrichtung vorgesehen ist, mittels welcher der Draht auf Spulen 12 und 13 aufgewickelt wird. An Stelle von Draht kann natürlich auch flaches Band verwendet werden.

Referate.

Ludwig A. Thiele: Die Fabrikation der Gelatine. (Chem.-Zeitg.)

Die Gelatine wird heute in Millionen von Pfund hergestellt, besonders für Nahrungsmittel, Zuckerwaren etc., dann für Photographie, Lithographie, Kapseln, Flitter- und Folienindustrie usw. — Für die Fabrikation der Gelatine unterscheidet man sechs Operationen: 1. Reinigung und Behandlung der Rohmaterialien, 2. Extraktion der Gelatine, 3. Konzentration der dünnen Gelatinelösungen, 4. Abkühlen und Auflegen, 5. Trocknen und 6. Fertigmachen (Mahlen und Verpacken).

Rohmaterialien. Die wichtigsten sind Knochen, bezw. Ossein und Leimleder. Die Knochen werden gewaschen, zerkleinert, entfettet und mazeriert; bei der Mazeration der Knochen mit verd. Mineralsäurelösungen (wie HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) werden bis zu 60% an phosphorsaurem Kalk als Nebenprodukt gewonnen. Nach dem Bergmann'schen Verfahren arbeitet man mit schwefliger Säure, die durch eine Reihe von geschlossenen Bottichen zwangläufig zirkuliert. Das nach Bergmann dargestellte Ossein soll von weißerer Farbe sein als das nach dem üblichen Salzsäureprozeß erhaltene, welch letzteres gewöhnlich sehr gelb ausfällt und bei der Herstellung von farbloser Gelatine besondere Schwierigkeiten bietet. — Leimleder, herrührend von den verschiedensten Tieren, wird in grünem, gesalzenem Zustande, bereits vorgekalkt und enthaart oder gesalzen und getrocknet oder gekalkt und getrocknet den Fabriken geliefert. Trocknes Leimleder gibt eine Durchschnittsausbeute von 40—50% Gelatine, während Ossein Ausbeuten von 65—85% ergibt.

Fabrikation. Die Rohmaterialien werden gewaschen und zum Zwecke des Aufschwellens in große hölzerne oder gemauerte, event. mit Rührvorrichtungen versehene Gefäße eingetragen. Hierauf folgt ein mehrere Wochen lang in gleichen Zwischenräumen zu erneuerndes Baden in Kalkmilch von 1° Bé oder Natronlauge zum Zwecke des Verseifens etwaiger Fette und vermehrter Schwellung. Dem Kalkbade folgt eine Waschoperation, hierauf ein Säurebad zum Zerstören der letzten Spur Alkali, schließlich eine Bleichoperation und ein endgültiges Auswaschen zur absoluten Neutralität. — Das von den Waschmaschinen kommende abgetropfte Rohmaterial, welches etwa das 3½-fache seines Gewichts an Wasser absorbiert hat, wird nun in die Extraktionsgefäße eingetragen (viereckige oder runde Bottiche mit durchlochtem Boden), mit warmem Wasser bedeckt, der Dampf bis zur gewünschten Höchsttemperatur angestellt und die Gelatinelösungen abgelassen, sobald diese eine Konzentration zwischen 4—6%, am Gelatinometer gemessen, anzeigen. Von einem Extraktionsgefäß werden 4—8 Abzüge abgelassen, je nach Material und Arbeitsweise zwischen 54—93° C.; von einer etwa 2000 Pfund betragenden Charge eines 60%igen Rohmaterials werden 3000 bis 4000 Gallonen dünner Gelatinelösungen der verschiedensten Dichte abgelassen. In einer Reihe von Patenten sind dann Verfahren beschrieben, welche die Extraktion in viel kürzerer Frist und bei möglichst konstanter Konzentration gestatten.

Konzentration. In modernen Anlagen wird die Konzentration der dünnen Gelatinelösungen in Vakuum-Verdampfapparaten der Ein-, Zwei- oder Mehr-Körper-Methode nach Yaryan, Swenson, Zaremba und Kestner ausgeführt; hier werden die dünnen (4 bis 6%igen Extraktionsbrühen bis auf 12—20% eingedickt. Wenn ganz dünne Blattgelatine hergestellt werden soll, so darf keine zu weitgehende Konzentration stattfinden, im Gegenteil ist es vorteilhafter, die Lösungen möglichst dünn abzuziehen und einen mechanischen Auflegeapparat zu verwenden. Die Mehrzahl aller dieser Konstruktionen hat über rotierende Trommel laufende Bänder oder Gürtel von Wachstuch oder von Metall mit darüber oder darunter angeordneten Kühlbehältern. Die vorher möglichst bis nahe zur Erstarrungstemperatur abgekühlte dünne Gelatinelösung wird auf das Band auffließen gelassen; während des Transportes erstarrt die Brühe und wird am Wendepunkt des Bandes und vor dem Auflaufen auf ein zweites rotierendes Band, in Längsstreifen zerschnitten. Auf dem zweiten Bande werden die langen Streifen quer zerteilt und die so gebildeten Gallerttafeln am unteren Wendepunkt des Bandes selbsttätig auf darunter vorbeigeführte Netzrahmen gelegt.

Abkühlen und Auflegen. Im Falle kein mechanischer Auflegeapparat verwandt wird, werden die von der Konzentration kommenden „dicken" Brühen in viereckige Metallkästen abgezogen und entweder an der Luft oder in besonderen Kühlhäusern erstarren gelassen.

Das Trocknen erfolgt in Kanälen; diese haben einen Querschnitt von etwa 6 Fuß und 6 Zoll, sind 70—100 Fuß lang und mit Geleisen versehen; an dem einen Ende der Kanäle werden die Heizkörper und am anderen die Saugventilatoren angeordnet. Die Temperatur im Innern der Kanäle schwankt je nach der Qualität der Ware und Jahreszeit von 29—43° C. Der Trockenprozeß ist eine der wichtigsten Operationen und erfordert eine ständige Beaufsichtigung, da hier leicht etwas verdorben werden kann; ungenügende Luftzirkulation erzeugt Luftstagnationen und liefert eine schimmelige Ware, zu langsame Zirkulation verlängert die Zeitdauer und gibt unansehnliche Tafeln, während ein zu rascher Luftstrom die Ware zusammenkrumpelt und ein zu heißer Luftstrom die Gallerte wieder flüssig macht, so daß sie durch die Netze läuft. Die Zirkulation der Luft durch die Kanäle sollte nicht mit zu großer Geschwindigkeit vor sich gehen, höchstens 12 Fuß pro Sekunde, da die Luft sich nicht unmittelbar mit Feuchtigkeit sättigt. Die Zeitdauer des Trocknens ist abhängig einesteils von der Dicke der Tafeln, anderseits von ihrem Wassergehalt und der Feuchtigkeit der Luft; je konzentrierter eine Gelatinelösung ist, desto länger dauert die Trocknung. Zur Kontrollierung des Ganges der Trocknung ist ein Hygrometer und zum Messen der Luftgeschwindigkeit ein Anemometer erforderlich.

Fertigmachen. Die getrockneten Gelatinetafeln werden von den Netzen genommen, in Pakete gepackt oder, wie in Amerika meist üblich, in eine Brechmaschine geworfen, von wo die zerbrochenen Gelatinetafeln auf besonderen Mühlen gemahlen werden. Die gemahlene Gelatine wird der Größe der Körnung entsprechend gesiebt und in Fässer verpackt. Soll ganz feines Gelatinepulver hergestellt werden, so muß die vorgemahlene Ware nochmals weiter vermahlen werden. -s.

E. Ristenpart, Der gegenwärtige Stand der Mercerisation (Färberzeitung 1912).

R. gibt zunächst einen sehr interessanten historischen Ueberblick über die erste Entwicklung dieses Verfahrens, wie zuerst nebensächliche Effekte in den Vordergrund traten und erst späterhin die „Glanzerzeugung" die Hauptsache wurde. Es wird dann die physikalische Seite des Mercerisationsprozesses besprochen, und zwar soll die Cuticula bei dem Mercerisationsprozeß (nach Lindemann) vollständig erhalten bleiben und als halbdurchlässige Membran wirken, Wasser diffundiert hiebei schneller aus der Faser als Natronlauge eindringt. Der nötige osmotische Druck der Lauge hängt hiebei theoretisch von der Konzentration und Temperatur der Lauge in der Weise ab, wie es praktisch, mit den Tatsachen übereinstimmend, gefunden wird. Gleichzeitig ist auch so erklärlich, daß Schwefelsäure 105° Tw., Chlorzink 200° Tw., Jodkalium, Bariumquecksilberjodid gleichfalls mercerisiert wirken. Andrerseits bewirkt das Zusammenziehen der Cuticula beim Mercerisieren im ungespannten Zustand das stumpfe Aussehen bei dieser Art der Mercerisation. Eine Reihe von Tatsachen läßt sich also mit dieser Ansicht in Uebereinstimmung bringen. Die Mercerisation ist demgemäß praktisch nur an langfaseriger Baumwolle mit Erfolg auszuführen, weil nur diese im versponnenen Zustand genügend gespannt werden kann. Ein

Mercerisieren der einzelnen Faser unter Spannung ist bisher trotz zahlreicher Patente technisch nicht möglich.

Betreffs der chemischen Eigenschaften der mercerisierten Baumwolle bespricht R.: 1. die gesteigerte Hygroskopizität, 2. Zunahme der mechanischen Festigkeit, 3. Abnahme der Beständigkeit gegen hohe Temperatur, 4. verhältnismäßige Beständigkeit der blauen Jodverbindung gegen Waschen (Langesche und Hübnersche Reaktion), 5. das gesteigerte Färbevermögen. Anschließend werden die Methoden zur Bestimmung des Mercerisationsgrades besprochen: Langesche Methode Entfärbungsdauer nach Behandlung mit Chlorzinkjodlösung. Hübner Farbtiefe nach Behandlung mit Chlorzinkjodlösung. Knecht Aufnahme substantiver Farbstoffe etc. 6. Gesteigerte Aufnahmsfähigkeit für Aetznatron. 7. gesteigerte Hydrolysiergeschwindigkeit (nach Schwalbe). Weiters werden besprochen die Natronaufnahme von Zellulose, sowie die chemische Zusammensetzung der nach dem Auswachsen des Natrons zurückbleibenden Hydratzellulose, die jedenfalls ein Abbauprodukt der Zellulose ist. Es folgen die Zusammenstellungen der Untersuchungen über Abhängigkeit der Festigkeit und der Verkürzung von der Konzentration respektive der Lauge.

Nun folgt eine Besprechung der Mercerisiermaschinen von Wansleben, Kleinewefer, Niederlahnstein, C. G. Haubold jr. (für Garn), Zittauer Maschinenfabrik, Gebauer, C. G. Haubold, Mather (Stück) und hierauf Festlegung der Tendenzen der Maschinen: 1. Sparsamkeit im Laugenverbrauch, 2. Erzielung streifenfreier Färbung, 3. beste Nachahmung von Seidengriff. Betreffend Sparsamkeit im Laugenverbrauch folgt eine Uebersicht über die Laugenrückgewinnung bei der Garn- und Stückmercerisation. Die Streifenfreiheit hängt vom Feuchtigkeitsgehalt der Ware, der Trocknung, der Maschine etc. ab.

Für Erzielung des guten Seidengriffes werden als wesentlich angegeben: 1. Gegenwart von Soda oder Alkali im Färbebast, 2. Gegenwart einer guten Seife im Färbebad, 3. Avivage mit einer unschädlichen Säure. Weniger wesentlich für den Griff ist gutes Auswaschen der Seife und gutes Mercerisieren, Vereinfachung der Gesamtarbeit durch gleichzeitiges Färben und Mercerisieren ist technisch bisher nicht gelöst. D.

Eugen Schmidt: Beitrag zur Appreturanalyse. (Cöth. Chemiker Zeitung 1912.)

In seinem Aufsatz hat Autor besonders den qualitativen Nachweis folgender Substanzen in Betracht gezogen: Glukose, Gummiarabikum, Dextrin, Leim, Norgine, Tragant, isländisches Moos, Leinsamen, Carragaheenmoos und Eiweiß.

Eine ganze Reihe dieser Substanzen kommt auch für plastische Massen in Betracht, doch ist zu berücksichtigen, daß für diese Zwecke die Massen meist unlöslich gemacht werden, wodurch sich die Reaktionen je nach dem Härtungsverfahren ändern werden.

Als Analysengang bei Anwesenheit sämtlicher obiger Substanzen wird angegeben: Fette oder Harze werden in einer besonderen Probe bestimmt (Extraktion mit Chloroform etc.). Anorganische Substanzen werden gleichfalls gemäß dem gebräuchlichen Analysengang in einer separaten Probe bestimmt.

Die Rückstände von der Fettextraktion werden für den eigentlichen Analysengang mit Wasser behandelt (wie ist nicht angegeben, doch ist jedenfalls sehr gründliche Behandlung nötig) und die Apprete in Lösung gebracht. — In einem Teil der Lösung prüft man nun in bekannter Weise mit Jodlösung auf Dextrin und Stärke, in einem zweiten Teil auf Glukose mit Fehlingscher Lösung.

Ein Teil wird nun mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt, die Norgine in gelatinösen Flocken fällt. Man erwärmt, filtriert, kühlt das Filtrat ab und versetzt es mit einigen Tropfen neutraler Ammoniummybetatlösung — Leim fällt hiebei sofort oder nach einiger Zeit als flockiger weißer Niederschlag. Man filtriert nach einiger Zeit, neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak und setzt Alkohol zu.

Eine eventuelle Fällung würde enthalten: Stärke, Dextrin, Gummiarten und Pflanzenschleime (außer Norgine). Im Filtrat sind eventuell Glukose und Glyzerin enthalten.

Da auf Stärke, Dextrin und Glukose bereits vorher geprüft wurde, bleibt nur mehr die Prüfung auf Pflanzenschleime und Gummiarten. Man prüft nach Massot (Anleitung zur qualit. Appretur und Schlichteanalyse) mit Bleiessig. Voraussetzung zur Erzielung brauchbarer Resultate ist das Vorhandensein genügender Substanzmengen.

Als charakterische Reaktionen werden weiters angeführt: Alkohol fällt: Dextrin, Stärke, Gummiarabikum, Pflanzenschleime, Leim, Eiweiß, Glukose nur in konz. Lösung. Fehlingsche Lösung wird reduziert durch Glukose weiters Dextrin in konz. Lösung, durch Pflanzengummi und Tragant nach längerem Kochen. Tannin fällt Leim, Eiweiß, Isländisches Moos und Leinsamenschleim. Dextrin in konz. Lösung. Bleiessig fällt Pflanzenschleim, Pflanzengummi, Eiweiß; Leim und Stärke in konz. Lösungen. 5% Kupfersulfatlösung fällt Norgine, wird beim Kochen reduziert durch Glukose, Pflanzengummi, Tragant; Dextrin in konz. Lösung. Barytwasser fällt Pflanzenschleime, Norgine, Stärke, Leim, Eiweiß; gibt beim Kochen mit Tragant in konz. Lösung Gelbfärbung, die beim Erkalten verschwindet. Verdünnte Säuren fällen Norgine und Eiweiß. verzuckern: Stärke, Dextrin, Pflanzengummi und -schleim. Jodlösung färbt Stärke blau, Dextrin braunrot.

Speziell hat der Verfasser noch folgende Reaktionen untersucht: mit Neßlers Reagens und mit Ammoniummolybedat.

Neßlers Reagens gibt mit: Gummiarabikum kalt schwach gelbe Färbung, beim Erhitzen unter Verfärben einen feinen schwarzen Niederschlag, unlöslich in H_2SO_4 CH_3COOH. Norgine kalt starke gelbrote Färbung, Kochen fällt Norgine in Flocken. Tragant kalt schwache gelbe Färbung, heiß schwache Fällung. Leim kalt nichts, heiß rasche und starke schwarze Fällung (rascher als Gummiarabikum), in $HCOOH$ löslich. — Flüssigkeit ist grün. — In schwefelsaurer Lösung entsteht die Fällung nicht, sondern nur milchige Trübung. Carragaheenmoos kalt flockige Fällung, löslich in H_2SO_4. Leinsamenschleim kalt schwache Gelbfärbung, heißer schwach rötlicher Niederschlag, der später schwarz und fein wird. Glukose kalt nichts, heiß orangeroter, später schwarz werdender Niederschlag. Dextrin kalt nichts, heiß ein rötlicher Niederschlag, der sich schnell zu einer trüben Flüssigkeit löst, nach einiger Zeit geringe Schwarzfällung. Lösliche Stärke kalt nichts, heiß Trübung. Eine ganze Reihe obiger Reaktionen wird durch freie Säuren (untersucht wurden besonders Schwefelsäure und Weinsäure) beeinflußt.

Ammoniummolybdat zeigt folgende Reaktionen: Leim kalt intensive weiße Fällung, die beim Erhitzen verschwindet. Viel freie Säure verhindert die Fällung — Reagens nach Schmidt fällt stärker. Norgine weiße Fällung, die beim Erhitzen fadenförmig wird. Gummiarabikum kalt Trübung, heiß stärker werdend und blaugrün werden (falls nicht zu viel Mineralsäuren anwesend). Tragant, Leinsamenschleim ähnlich Gummiarabikum. Glukose heiß Grünfärbung ohne Trübung. Carragaheenmoos, Dextrin, lösliche Stärke nichts.

Beim praktischen Untersuchen ist in möglichst konzentrierten Lösungen zu arbeiten und die Reaktionen eventuell mehrfach zu wiederholen. D.

H. Krause, Niello. (Gürtler-, Bijouterie- und Metallwaren-Industrie. 1912. S. 20.)

Unter Niello — von nigellum schwarz — versteht man die Ausfüllung der Vertiefungen reliefierter Metalle durch Sulfide von Schwermetallen (des Silbers, Kupfers, Bleis etc.), die graue bis schwarze Schmelzflüsse geben. Das Niellieren läßt sich in gewissem Maße mit dem Emaillieren vergleichen, nur liefert es viel widerstandsfähigere Produkte als dieses. Es ist eine schon vor über 3000 Jahren von den Aegyptern mit großer Vollkommenheit geübte Kunst, die in der Neuzeit nur in untergeordneter Weise angewendet wird. Der deutsche Ausdruck „Blachmal", der noch im 18. Jahrhundert gebraucht wurde, ist allmählich außer Anwendung gekommen. Aus der unten angeführten tabellarischen Uebersicht über die Zusammensetzung von Niellomassen geht hervor, daß bei älteren Vorschriften das Silber im Vordergrund steht, während es gegen Kupfer und Blei bei neueren Vorschriften bedeutend zurücktritt oder auch gänzlich fehlt.

	Silber	Kupfer	Blei	Quecksilber	Schwefel	Salmiak	Borax
Plinius, „historia naturalis"	3	1	—	—	3	—	—
Theophilus, Schedula	4	2	1	—	unbest.	—	—
Cellini, Trattati	1	2	3	—	„	—	—
Augsburger Vorschriften	1	2	2	—	—	—	—
(Gertz, Kunstkammer, 1720)	—	—	1	1	1	—	—
Karmarsch (Handbuch der me-	1	1	1	—	unbest.	—	—
„ chanischen Techno-	8	18	18	—	96	—	4
„ logie)	2	5	3	—	24	—	1
„	3	5	7	—	24	—	—
„	1	2	3	—	12	—	—
Hart	4	9	9	—	48 mit Salmiaklösung anfeuchten		
Rücklin (Schmuckbuch)	3	5	7	—	6	2	24
„	1	2	4	—	5	—	—
Tula (Buchner, Metallfärbung)	1	6	10	—	50	1	—
„ (Wagner, Gold, Silber und Edelsteine)	1	5	7	—	4	4	24

Es wird dann ein altes Rezept zur Herstellung von Niellomasse nach der „Schedula diversarum artium" des Theophilos in deutscher Uebersetzung angeführt und konstatiert, daß diese Darstellungsweise in allen wesentlichen Punkten mit der später gebräuchlichen übereinstimmt. Von Rußland her kam im 17. und 18. Jahrhundert eine besondere Niello-Ausführung zur Anwendung, deren Produkt nach dem Ort, in dem es zuerst hergestellt wurde, Tulasilber genannt wurde. Es werden zum Schluß einige im heutigen Kunstgewerbe angewendete wenig haltbare und daher minderwertige Imitationen von Nielloarbeit erwähnt, die mit Hilfe chemischer Beizung oder durch Lackfarben hervorgerufen werden. F. Z.

Utz, Farbe und Lack im Jahre 1911. („Farbe und Lack".)

Autor gibt eine ausführliche Uebersicht der im verflossenen Jahre über diesen Gegenstand gemachten Veröffentlichungen. Es werden Rohmaterialien, Herstellungs- und Untersuchungsmethoden der Oellacke besonders berücksichtigt. Das Material wird in folgende Haupt-



abschnitte eingeteilt, wobei eine jeweilige Angabe der Herkunft des betr. Artikels und eine kurze Charakteristik des Gegenstandes stattfindet: 1. Harze; 2. Oele; 3. Terpentin und Terpentinöl; 4. Farben; 5. Hilfsstoffe. F. Z.

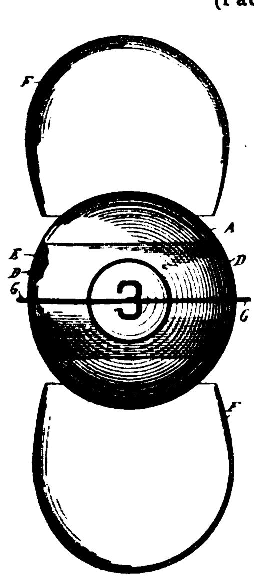
Naß, Einiges über Kunstseide-Glühkörper (Journ. Gasbeleuchtung). Die Bemühungen, Glühkörper aus Kunstseide herzustellen, reichen bis in das Jahr 1903 zurück, zu welcher Zeit Knöfler seine Versuche damit begann, die Kunstseidelösung mit den Leuchtsalzen zu mischen und aus diesem Gemisch Fäden zu spritzen; der Erfolg blieb aber aus. Heute wird die Kunstseide, genau so wie Ramiegarn, zu Schläuchen verstrickt und dann mit Leuchtsalzen getränkt. Schon bei dieser Tränkung macht sich ein großer Unterschied zwischen der Pflanzenfaser und dem Kunstfaden geltend. Erstere ist aus Zellen zusammengesetzt, die sich bei der Tränkung mit der Leuchtflüssigkeit füllen; infolgedessen besteht die getränkte Faser, welche unter dem Mikroskop genau so aussieht wie vor dem Imprägnieren, aus lauter Einzelabschnitten, die durch Scheidewände voneinander getrennt sind. Der drahtartige Kunstfaden dagegen quillt in der Leuchtflüssigkeit auf wie Leim in kaltem Wasser und liefert mit ihr einen Körper, der in seiner ganzen Masse zusammenhängt und gleichförmig ist; der nach der Tränkung stark gequollene Kunstseidenfaden verliert seine Quellung selbst bei scharfem Trocknen nicht völlig. Jedoch genügt bei ihm nicht die einfache Tränkung, es ist vielmehr eine Nachbehandlung nötig, die entweder Fabrikgeheimnis ist oder unter Patentschutz steht. — Den deutlichen Unterschied zwischen dem Ramiefaden und dem Kunstfaden erkennt man schon äußerlich nach dem Herausbrennen der Faser. Der Ramiefaden macht den Eindruck eines rauhen, zerfaserten Hanfstrickes und dreht sich bei längerem Brennen immer mehr auf, bis er schließlich zerfällt: der Kunstseidenfaden dagegen ist mit einem Drahtseil zu vergleichen, er dreht sich selbst bei langem Brennen nicht auf, da er ja aus sozusagen unendlich langen Fasern besteht.

Die bisherigen Kunstseideglühkörper hatten noch zwei Mängel: einmal ließ die Lichtstärke zu wünschen übrig, dann litt die Festigkeit ganz bedeutend, sobald man den abgebrannten Körper durch Tränken mit Kollodium versandfähig machte; durch das Kollodionieren wird ja im allgemeinen eine Herabsetzung der Widerstandsfähigkeit des Strumpfes nach erfolgtem Abbrennen herbeigeführt.

Neuerdings ist es der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. in Berlin gelungen, diese Schwierigkeiten zu überwinden und einen Glühkörper aus Kunstseide herzustellen, der auch nach dem Kollodionieren noch eine überraschende Festigkeit zeigt und am Lichtkörper hinter dem guten Ramiekörper nicht zurücksteht. Zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen durch senkrechte wie auch wagrechte Stöße verwendet man die Stoßmaschine von Drehschmidt, die Zahl der Erschütterungen bis zum Bruche des Glühkörpers liefert das Maß für seine Widerstandsfähigkeit. Gute Ramiekörper ertragen, falls sie noch nicht gebrannt haben, auf einer solchen Maschine 500 bis 1000 Stöße, nach einer Brenndauer von 10 Stunden nur noch etwa 100 Stöße. Kunstseideglühkörper der B. A. M. A. G., die 500 Stunden gebrannt hatten, ertrugen im Durchschnitt noch 600 Stöße, vor dem Brennen waren sie selbst nach 6000 Stößen noch unbeschädigt. Die abgebrannten Glühkörper sind so zähe, daß man sie an einem Stativ aufhängen und mit Gewichten belasten kann; die Tragfähigkeit eines solchen Glühkörpers beträgt anfangs im Mittel etwa 20 g; ein Glühkörper, der 500 Stunden gebrannt hatte, trug noch vier Stunden lang ein Gewicht von 15 g. -s.

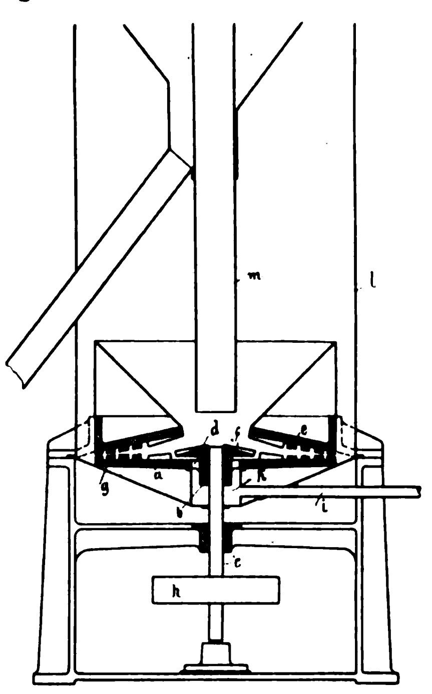
Patent-Bericht.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

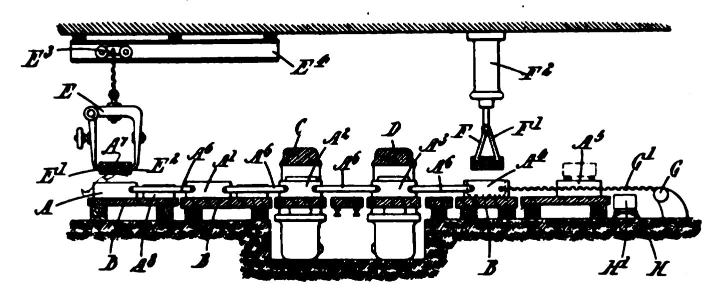


D. R.-P. Nr. 245108 vom 2. X. 1909. Alonzo Burt in Albany, V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Billardbällen mit Zelluloidumhüllung. Die fertigen gepreßten Teile eines Balles E werden mit den Schalen D umgeben, die den Ball vollkommen einschließen, und dann wird die ganze Kugel E in zwei Gummibeutel F hineingebracht. Die sich überlappenden Kanten der Gummibeutel F werden durch Gummipaste miteinander verkittet, so daß der Abschluß luft- und wasserdicht ist, worauf der ganze Ball in einen Wasserbehälter gebracht und nach Art des Huberschen Preßverfahrens einem so hohen Druck ausgesetzt wird, daß die Zelluloidschalen D und die den Masseball bildenden Teile fest miteinander vereinigt werden. Dieser auf die eben beschriebene Weise hergestellte, als eine homogene Masse anzusprechende Körper wird nunmehr wieder auss einer Weichgummihülle herausgenommen, überdreht und poliert, wobei die Flanschen G natürlich mit in Wegfall kommen. H.

D. R.-P. Nr. 244784 vom 25. IX. 1910. W. Müller in Elberfeld. Maschine zum Zerkleinern von vulkanisiertem Gummi, bei der das gemahlene Gut durch Luftstrom gesichtet wird. Der rotierende Mahlkörper a sitzt mit seiner Nabe b auf Achse c mit Riemenscheibe h. In der Nähe der Nabe b sind im Mahlkörper a Aussparungen d vorgesehen. Der obere Mahlkörper e ist feststehend. Nabe b endet oben in einem Luftverteilungskegel f. Mahlkörper a und e erhalten auf ihren gegeneinandergerichteten Flächen starke Bürstenreihen g. Druckwindleitung i steht in Verbindung mit dem Verteilungsbehälter k. Ueber dem Mahlkörper e ist der Separator l angebracht, in dem sich das Aufgaberohr m befindet. Der zu zermahlende Gummi wird in Stücken dem Aufgaberohr m zugeführt, gelangt dann zwischen die beiden Mahlkörper a und e, wobei ein Vorzerkleinern stattfindet. Die gekühlte Druckluft, die aus der Leitung i kommend in den Behälter k eintritt, streicht durch die Aussparungen d unter den Kegel f und verteilt sich nun nach allen Seiten der Mahlbahnen. Hierbei ergreift sie den vorzerkleinerten Gummi und treibt ihn gewaltsam durch die Bürstenreihen g, wobei ein vollständiges Zerkleinern des Mahlgutes eintritt. Gummi, Stoffeinlagen und dergl. werden nun von der Druckluft dem Separator e übergeben, wo die Trennung der einzelnen Materialien erfolgt. H.

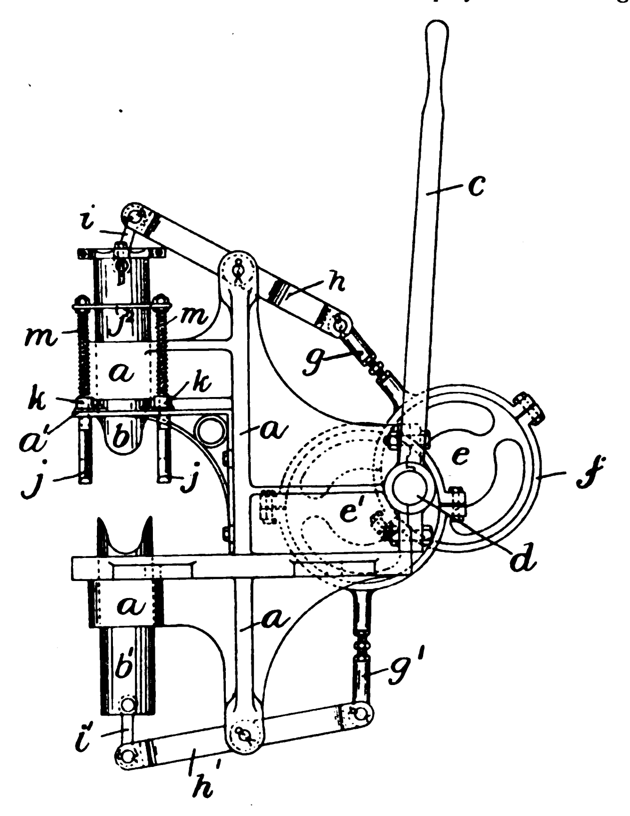


D. R.-P. Nr. 244971 vom 1. IX. 1910. C. Lawes Wittewronge in Millwall, Engl. Vorrichtung zum Formen von zerkleinertem vulkanisiertem Gummi. (Oesterreichisches Patent Nr. 52000 und Britisches Patent Nr. 25307 v. J. 1910 beide von der Millwall Rubber Company Limited in Harpenden (England), sowie amerikanisches Patent Nr. 1009504 von Xavier Gosselin in Harpenden (England.) Eine Reihe von Formen A bis A^6 ist durch Zugstangen A^6 miteinander verbunden. In einer Presse C, durch die die Formen A bis A^5 sich hindurchbewegen, wird die Masse unter Erhitzung gepreßt und in einer ähnlichen Presse D ohne Erhitzung gegebenenfalls unter gleichzeitiger Abkühlung. Ueber dem ersten Tisch B ist eine Hebevorrichtung E mit Greifern E^1, E^2 aufhängt, zweckmäßig an einer Katze E^3, die auf einer Führung E^4 verschoben werden kann. Die Greifer E^1 und E^2 passen in entsprechende Vertiefungen eines Deckels A^7. Den Deckel kann man dann um die Greifer E^1 und E^2 drehen, so daß er auf allen Seiten leicht gereinigt werden kann. Eine ähnliche Greifvorrichtung F, F^1, die über einem Tisch B hinter der Presse D angeordnet ist, kann durch eine hydraulische Hebevorrichtung F^2 in die Höhe gehoben werden. Von einer Winde G führt eine Kette G^1 zu der Form A^4; vor der Winde ist ein Geleise H vorgesehen, auf dem Wagen H^1 laufen, die die Formen zum ersten Tisch B zurückführen. In die Form A wird das Material eingefüllt und der Deckel A^8, nachdem er gereinigt worden ist, vor die Form auf den Tisch gelegt. Nun wird die Winde G in Betrieb gesetzt, und die Kette G^1 zieht die Form A^4 und damit auch die übrigen Formen um ein bestimmtes Stück vorwärts, so daß die Form A an die Stelle der Form A^1 gelangt, wobei sie ihren Deckel A^8 vor sich herschiebt. In dieser Stellung wird das Material auf dem zweiten Tisch B, der dauernd erhitzt ist, vorgewärmt. Nun wird der Deckel auf die Form gesetzt, worauf der nächste Anzug der Winde sie an die Stelle der Form A^2 bringt. Hier wirkt die Presse C, während die Erwärmung bis auf die Vulkanisiergstemperatur aufrechterhalten wird. Die Winde wird nun wiederum angetrieben, so daß die Form in die Presse D gelangt, in der sich die Masse unter Druck abkühlt. Alsdann wird die Form an die Stelle der Form A^4 gezogen, woselbst der Deckel mit Hilfe der Klaue F, F^1 abgehoben wird. Nun werden



Zwischenstücke über die Form gelegt und der Deckel auf diese herabgesenkt, worauf man die Form mit dem daraufliegenden Deckel an die Stelle der Form A^5 befördert und dann die Kette G^1 abnimmt, um sie mit der weiter zurückliegenden Form zu verbinden. Darauf wird die Form A^5 mittels des Wagens H^1 zum ersten Tisch B zurückgeführt, und der Vorgang beginnt von neuem. H.

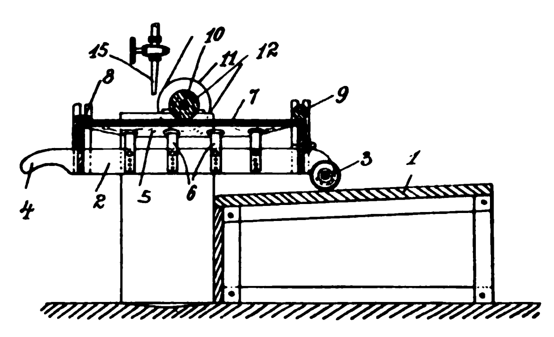
D. R.-P. Nr. 244972 vom 20. XII. 1910. **The New Eccles Rubber Works Limited in Eccles, Lancaster, Engl Vorrichtung zur Herstellung hohler Kautschukbälle.** Der Maschinenständer a ist mit Führungen für die beiden Schneidstempel b, b^1 versehen, die gleichartig gestaltet sind und zweckmäßig aus Gußstahl bestehen. Die Schneidbacken der Stempel sind derart angeordnet, daß sie beim Auftreffen ineinander passen. Die sich deckenden Schneidkanten der Backen verlaufen nach einer wellenförmigen, geschlossenen Raumkurve, so daß das Ausschneiden der Fassonplatten aus den Kautschukstücken mittels der ineinandergreifenden Schneidbacken erst erfolgt, nachdem die Platten deren Muldenform entsprechend gebogen worden sind. Zwischen den beiden Stempeln b, b^1 sitzt ein Trägerpaar j an Spindeln, die oben durch ein Querhaupt j^2 miteinander verbunden sind. Die Spindeln sind in zwei Augen k eines Konsols a^1 geführt und stehen unter der Einwirkung zweier Federn m, die zwischen dem Querhaupt j^2 und den Augen k



eingeschaltet sind. Wenn der Stempel b nach abwärts verschoben wird, nimmt er das Querhaupt j^2 z. B. durch eine Schraube n mit, die in einem Auge o am oberen Stempel b einstellbar angeordnet ist. Zur Herstellung eines Balles wird ein zweckmäßig quadratisches Stück Kautschuk auf die Führungen j und ein ähnliches Stück oben auf den unteren Stempel b^1 gelegt. Hierauf wird der Schneidstempel b senkrecht abwärts und der Stempel b^1 senkrecht aufwärts bewegt, bis der obere Stempel auf die obere Platte trifft, die auf den Trägern j ruht. Bei Fortsetzung dieser Bewegung wird die Platte abwärts in die Schneidbacken hineingedrückt, bis die beiden Stempel b, b^1 dicht schließen und infolgedessen aus den beiden mit Gummilösung bestrichenen Platten zwei angenähert elliptische Stücke ausgeschnitten werden. In der Schließlage der Stempel werden die Kanten der Stücke miteinander vereinigt, so daß ein angenähert runder Ball entsteht. der dann in einer Form in üblicher Weise vulkanisiert und durch bekannte Verfahren zu seiner richtigen kugelförmigen Gestalt aufgeblasen wird. H.

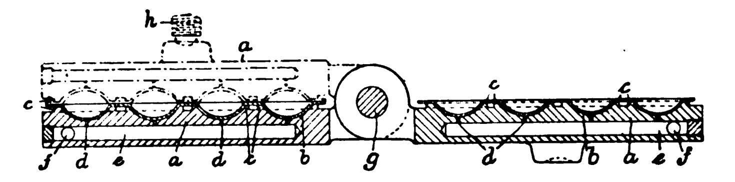
D. R.-Patent Nr. 245148 vom 25. VIII. 1910. **Rütgerswerke-Akt.-Ges. in Berlin. Verfahren zur Herstellung gefärbter geformter Gegenstände aus natürlichen oder künstlichen Harzen.** Die zerkleinerte Masse wird zunächst in der Weise vorgepreßt, daß der erforderliche Zusammenhang der Masseteilchen, gleichzeitig aber noch eine gewisse Porosität gesichert ist, danach wird die gewünschte Zeichnung auf den vorgepreßten Gegenstand aufgebracht und schließlich erfolgt die Härtung und Fertigstellung des Gegenstandes. Das Verfahren ist besonders für Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Phenolen geeignet Man verwendet das Zwischenprodukt. welches bei dieser Kondensation entsteht, und preßt oder formt dieses in den Tablettenmaschinen oder einer anderen Presse zu den Knöpfen oder den sonst gewünschten Gegenständen. Nachdem dies geschehen ist, werden die Knöpfe oder Gegenstände mit Schablonen bedeckt und nunmehr die Farbstofflösungen oder -mischungen aufgespritzt. Hierauf erfolgt die Fertigstellung der Gegenstände durch Erhitzen, eventuell unter Anwendung von Druck. In genau der gleichen Weise werden natürliche Harze verarbeitet, indem man dieselben in Pulverform in der Tablettenmaschine preßt und naeh der Aufbringung des Musters durch Erhitzen o. dgl. eine Härtung vornimmt. H.

D. R.-Patent Nr. 245552 vom 27. I. 1911. **Johann Meffert in Framersheim, Kr. Alzey. Vorrichtung zum Reinigen alter Luftschläuche oder ähnlicher Gummigegenstände.** Auf einem nach vorn etwas geneigten Tisch 1 liegt ein Rahmen 2 mit Rädern oder Rollen 3. Der Rahmen hat vorn zwei Handgriffe 4, so daß er auf dem Tisch 1 von Hand hin und her bewegt werden kann. Der Rahmen trägt eine Unterlage 5 für den Reifen, die durch entsprechende Bänder 6 in gehöriger Spannung gehalten wird. Auf sie wird das zu reinigende Schlauchstück 7 aufgelegt, am vorderen Ende durch eine Klammer 8 gehalten, während zweckmäßig am hinteren Ende des Rahmens eine federnde Rolle 9 liegt, die den Schlauch hier fest auf seine Unterlage drückt. Die Klemme am hinteren Ende ist als Rolle 9 ausgebildet, damit man, wenn der Schlauch noch endlos ist, ihn bequem nach vorn ziehen kann, nachdem ein der Länge des Rahmens entsprechender Teil des Schlauches bearbeitet ist. Vor dem Tisch ist eine Welle 10 mit Fest- und Losscheibe 11 gelagert, die im vorliegenden Fall drei



Walzen 12 aus Bimsstein, Sandstein oder einem ähnlichen härteren Stoff trägt. Eventuell können auch Nuten am Umfang der Walzen vorgesehen sein. Natürlich kann man auch Hartgußwalzen oder auch Holzwalzen, die mit einem Ueberzug, z. B. Schmirgelleinen o. dgl., versehen sind, oder gewöhnliche Schmirgelscheiben für diesen Zweck benutzen. Die Bearbeitung findet in der Weise statt. daß man zunächst das zu reinigende Schlauchstück 7 zwischen die Klemmen 8 und 9 des Rahmens 2 festklemmt und dann den ganzen Rahmen von Hand unter der ersten Walze hin und her verschiebt. Durch die schnelle Umdrehung der Walze wird dabei die Oberfläche vollkommen gereinigt. In dieser Weise wird nur die frühere äußere Fläche des Luftschlauches gereinigt. Dann wird zweckmäßig der Schlauch in Wasser eingeweicht, und der Arbeiter bringt den ganzen Rahmen unter die zweite Walze, die schmaler gehalten ist und an ihrem Umfang etwas ballig ist. Mit dieser Walze werden diejenigen Stellen der Schlauchoberfläche bearbeitet, welche, da sie etwas tiefer lagen, nicht von der ersten Walze getroffen wurden. Um jetzt die innere Seite des Luftschlauches zu reinigen, wird der Schlauch umgedreht, so daß diese Fläche nach oben kommt, und dann wird der Rahmen unter der Walze 12 in der gleichen Weise hin und her geführt. Vor der Walze 12 liegt ein Rohr 15, aus welchem Wasser mit Lauge vermengt dem Schlauch zugeführt wird. Auf diese Weise läßt sich sehr leicht die Innenseite des Schlauchs reinigen, wobei auch Talkum völlig mit entfernt wird. H.

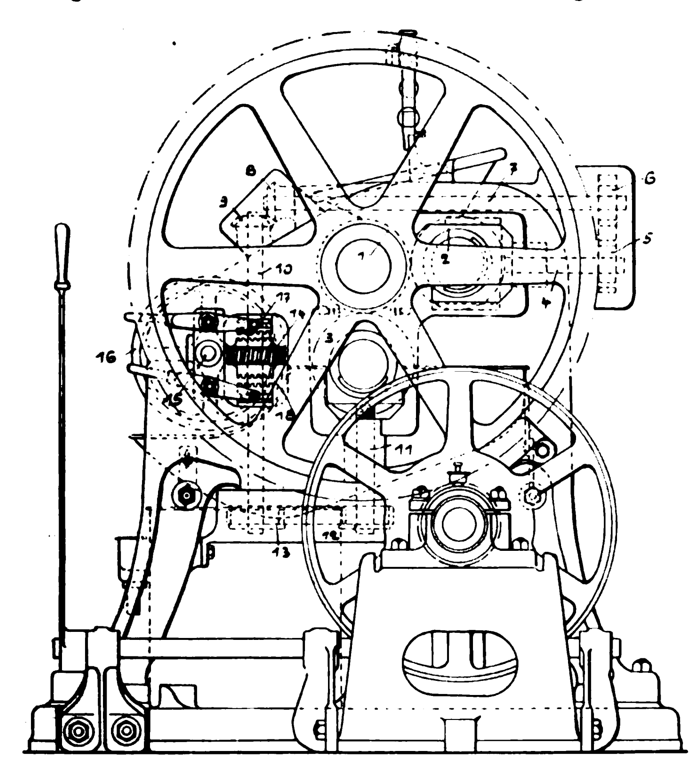
D. R.-Patent Nr. 245725 vom 1. II. 1910. **Helsingborgs Gummifabriks Aktiebolag in Helsingborg, Schweden. Vorrichtung zur Herstellung von hohlen Gummibällen und anderen Hohlkörpern aus Gummi durch Einsaugen je einer Gummiplatte in jede von zwei einander entsprechenden Formhälften und darauf folgendes Zusammenpressen der letzteren.** a, a sind zwei durch Scharniere miteinander vorbundene Formplatten; b, b in denselben angeordnete.



je von einem Rand c umgebene Vertiefungen, von denen die der einen Platte denen der anderen Platte entsprechen; e, e sind das Innere der Platten a durchziehende Kanäle, die in einen Kanal f münden, der mit einer nicht dargestellten Saugvorrichtung in Verbindung gesetzt werden kann; d, d sind enge Verbindungskanäle zwischen den Vertiefungen b und den Kanälen e; g ist der Scharnierbolzen und h bezeichnet das Ende einer Schraube, mittels welcher der erforderliche Druck auf die aufeinandergeklappten Platten ausgeübt werden kann. Die Herstellung der Bälle vermittels dieser Vorrichtung wird in der folgenden Weise bewirkt. Auf jede der aufgeklappten Formplatten a wird eine Gummiplatte gelegt. Sodann

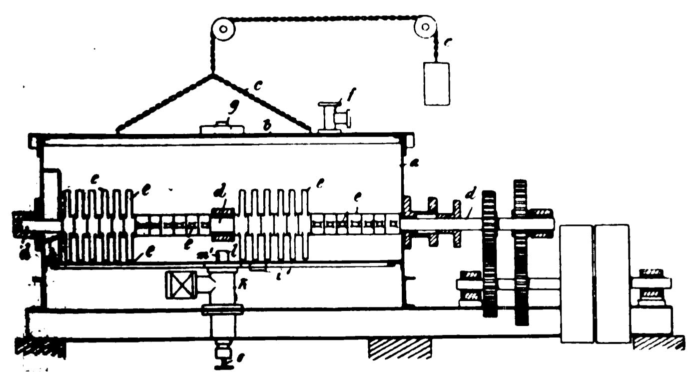
werden die Kanäle e beider Platten mit der Saugleitung in Verbindung gesetzt und dadurch die Gummiplatten in die Vertiefungen b hereingesaugt. Hierauf werden die Formplatten a aufeinandergeklappt, wie mit Sprichpunktlinien angegeben, und vermittels einer geeigneten Vorrichtung, beispielsweise einer Schraube h, zusammengepreßt, wodurch die beiden Gummiplatten auf den Rändern c rings um die Vertiefungen b herum miteinander vereinigt werden. Die Saugleitungen werden nunmehr abgestellt und die obere Formplatte wird zurückgeklappt, wonach die Bälle ausgeschnitten und in gewöhnlicher Weise weiterbehandelt werden. Auch andere Hohlkörper aus Gummi, wie Spielzeuge, chirurgische und technische Gummiwaren u. dgl., können mit einer derartigen Vorrichtung hergestellt werden. H.

Britisches Patent Nr. 8095 v. J. 1911. Robert Bridge in Castleton (Lancaster). Maschine zum Waschen und Kneten von Kautschuk. Von den drei Walzen der Maschine liegen Walzen 1 und 2 wagerecht nebeneinander, während unter Walze 1 die Walze 3 angeordnet ist, Walze 1 dreht sich in festen Lagern, die anderen beiden können verschoben werden. Hierzu dient bei Walze 2 eine Spindel 4 die mittels Zahnräder 5, 6, Welle 7 und Kegelräder 8 und 9 von der vertikalen Welle 10 gedreht wird.



Für Walze 3 ist Spindel 11 vorgesehen, die mittels Zahnräder 12, 13 ebenfalls von Welle 10 angetrieben wird. Natürlich ist die beschriebene Stellvorrichtung für jedes Walzenlager, also doppelt vorgesehen. Auf Wellen 10 sitzen Schneckenräder 14, welche in Schnecken auf einer wagerechten Welle 15 eingreifen, die ein Handrad 16 trägt. Durch Drehen an diesem werden beide Walzen 2 und 3 gleichmäßig verstellt. Um auch eine verschiedene Einstellung zu ermöglichen, sind auf den Wellen 10 Kupplungen 17, 18 angeordnet, die unabhängig von einander ein- oder ausgerückt werden können. H.

Britisches Patent Nr. 10216 v. J. 1911. W. Hiestrich Nachf. in Hamburg. Vorrichtung zum Extrahieren von Kautschuk. In dem Trog a mit dem abhebbaren Deckel b sind



mehrere Wellen d gelagert, welche versetzt angeordnete Rührer e tragen. Durch diese wird der Kautschuk während der Extraktion zerschnitten, so daß immer wieder neue Teile mit dem Extraktionsmittel in Berührung kommen. H.

Britisches Patent Nr. 11329 v. J. 1911. Richard Latour und Albert Capelle in Menin (Belgien). Maschine zur Herstellung von Schnüren, die mit Kautschuk überzogen sind. Die einzelnen Fäden, aus denen die Schnüre hergestellt werden. werden durch mehrere Kammern hindurchgezogen, in denen sich Kautschuklösung unter Druck befindet, passieren nach jedem Kautschukauftrag eine Trockenkammer und gelangen endlich durch ein Kühlrohr hindurch zu einer Verseilvorrichtung. H.

Britiches Patent Nr. 24790/1910 Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in Staple Inn (London). Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man läßt ein Alkali- oder Erdalkalimetall oder eine Legierung, Mischung oder Amalgam dieser auf Divinyl, Isopren oder seine Homologen oder Derivate eventuell in Gegenwart eines anderen Metalls einwirken.

Britisches Patent Nr. 26093/1910. John Turns in South-Chingford (Essex). Herstellung eines Kautschukersatzes. Man behandelt Gelatine mit molekularen Mengen von Karbolsäure und Alkali in der Hitze in Gegenwart von Wasser. K.

Britisches Patent Nr. 11624/1911. Fritz Peleumer in Dresden. Verfahren zur Herstellung von hochvulkanisierten Schwamm aus Kautschuk, Guttapercha und Balata. Das Rohmaterial wird heiß vulkanisiert unter einem so hohen Druck (80—300 atm.) eines Gases, daß das Gas die Masse durchdringt. K.

Britisches Patent Nr. 15945/1911. Edward Charles Robert Marks in London. Herstellung elastischer, guttaperchaähnlicher Produkte. Fette oder Oele werden mit Nitrozellulose und Kampfer oder Kampferersatzmitteln gemischt und dann mit organischen Substanzen, die negative Substituenten aufweisen (wie Nitrotoluol, Nitroxylol, Chlornitrobenzol, Nitronaphthol) erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 435239. François Lebreil und Raoul Desgeorge. Verfahren zur Behandlung von Kasein zwecks Erzielung von zur Herstellung von Gegenständen großer Festigkeit geeigneten Massen. Man bildet oder läßt sich bilden in dem Kasein eine gewisse Menge von Feuchtigkeit und eine Gärung durch Zusatz eines Salzes oder einer Säure, worauf das so fermentierte Kasein in die Form von Blöcken, Platten usw. übergeführt wird und diese mit Formaldehyd behandelt werden. K.

Französisches Patent Nr. 435417. Pierre Jean Fortuné Pounnier. Glasieren von Zelluloid. Den zum Glasieren des Zelluloids erforderlichen Flüssigkeiten (Eisessig, Azeton) wird zwecks Aufhebung oder Abschwächung der Opaleszens ein Terpenprodukt (Terpentinöl, Terpineol) zugesetzt. K.

Französisches Patent Nr. 435650. Léon Turcat und Georges Nuth. Herstellung elastischer Produkte und von Ersatzprodukten für natürliche Lacke. Man läßt Ammoniak oder Amine auf die Reaktionsprodukte von Schwefelhalogenverbindungen auf fette Oele, oxydierte fette Oele, geschwefelte fette Oele usw. eventuell in Gegenwart von die Reaktion fördernden Mitteln (wie Natriumazetat, Calciumcarbonat, Kupferchlorid) einwirken. K.

Französisches Patent Nr. 435809. Henri Carroll. Verfahren zur Regenerierung von Altkautschuk. Der in Stücke übergeführte Kautschuk wird bei 125° C. mit Rohvaselin behandelt und sodann mit einem Lösungsmittel der Ueberschuß des Vaselins herausgewaschen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Aufschwung am Kunstseidenmarkt. Seit einiger Zeit hat sich der Kunstseidenmarkt, der bekanntlich jahrelang sehr schwach lag, auffallend gebessert, und zwar so gebessert, daß wir nicht allein den niedrigsten Stand erreicht, sondern sogar eine bedeutende Besserung der Preise, die früher ziemlich im argen lagen, zu verzeichnen haben. Der Hauptgrund des lang anhaltenden Niederganges der Kunstseidenpreise war wohl der Ungunst der Mode für kunstseidene Besätze und der schlechte Geschäftsgang in allen Zweigen der Besatzartikelbranche, namentlich aber im Wuppertal, das bekanntlich stets ein Hauptverbraucher an Kunstseide war. Wenn auch ein Umschwung in der Beschäftigung des Wuppertales noch nicht eingetreten ist, so hat sich die Mode jedoch andern kunstseidenen Artikeln zugewendet, und zwar hauptsächlich den Kunstseidenstickereien, für die namentlich Plauen, Annaberg, Eibenstock. Weipert und andere Industriestädte in Betracht kommen. Die Stickereiindustrie gebraucht seit langer Zeit enorme Quantitäten kunstseidener Zwirne, so daß der Verbrauch für diese Artikel jetzt das Hauptabsatzgebiet im Markte darstellt. Außerdem haben sich in der Zwischenzeit manche anderen Branchen der Kunstseide zugewendet. So werden z. B. jetzt Theatertücher aus Kunstseide, 200 bis 300 Deniers, fabriziert und machen mit ihrem wunderbaren Glanz und ihrer Duftigkeit einen hervorragenden Eindruck und finden infolgedessen großen Anklang. Außerdem werden Kragenschoner und seit etwa einem Jahr in außerordentlich großem Maße Krawattenstoffe und leichte Stückwaren, entweder mit Baumwollkette oder Seiden- und auch Kunstseidenkette und mit Kunstseideneinschlag fabriziert. Die Krawattenstoffe namentlich erfreuen sich einer steigenden Beliebtheit, und die Stoffbranche wird sicherlich auch in Zukunft niemals wieder von der Anwendung von Kunstseide abkommen können, da die betreffenden Artikel in Kunstseide in hervorragender Schönheit, und natürlich vor allen Dingen in besonderer Preiswürdigkeit hergestellt werden können. Eine Folge des verstärkten Verbrauchs auf dem Kunst-

seidenmarkte ist eine gegenwärtig ziemlich stark sich bemerkbar machende Knappheit des Materials. Alle Fabriken sind durchweg sehr gut beschäftigt, teils sogar außerordentlich gut, und einige sind ausverkauft bis Ende dieses Jahres. Dies bezieht sich namentlich auf die Fabriken, die Kunstseiden herstellen nach dem Chardonnet-Patent, weil diese Seiden für die Stickereibranchen und auch für die Webstoffbranche besonders in Betracht kommen. Für die Kleiderstoffe haben sich mehr die Viskoseseiden eingebürgert, doch ist hierin ebenfalls eine sehr große Knappheit eingetreten, weil die Einfuhr der ausländischen Seiden seit einiger Zeit durch die Uebernahme eines deutschen Patentes von seiten einer großen Fabrik gesperrt worden ist. Beim billigsten Stand der Kundseidenpreise bewegten sich dieselben um 11 bis 11,50 Mk. per Kilo herum, sogar wurden aus zweiter Hand noch billigere Posten angeboten, während heutige derartige Angebote längst verschwunden sind und die Fabriken viel höhere Preise fordern, und zwar teilweise für sehr entfernte Liefertermine, meistens für das Jahr 1913, da sie bis Ende 1912 ausverkauft sind. Für feine Titres, die namentlich in der Webstoffindustrie gangbar sind, also Titres von 70 bis 100 Deniers, werden noch höhere Preise bezahlt, teilweise sogar mit erheblichem Aufschlag, weil darin die Knappheit am größten ist. (Der Konfektionär.)

Deutsche Kunstleder-A.-G. Kötitz (bei Coswig). Der Jahresbericht für 1911 erwähnt die Durchführung der Kapitalerhöhung um 1 auf 2,4 Mill. Mk., wovon 1/2 Mill. Mk. zum Erwerb der Anteile der Kunstleder-Fabriken Karl Bockhacker, G. m. b. H„ Gummersbach (Rheinland), und die übrige 1/2 Mill. Mk. zur Stärkung der Betriebsmittel diente. Erzeugung und Absatz konnten zwar gesteigert werden, doch wird anderseits über fortgesetzte Erhöhung der Preise für die Rohstoffe, besonders für Baumwollgewebe und Spiritus, erhöhte Löhne und infolge verschärften Wettbewerbs gedrückte Verkaufspreise geklagt. Einschließlich 44528 Mk. (i. V. 34956) Vortrag ergibt sich ein Gewinn von 478223 Mk. (471726), aus dem nach 129206 Mark (152636) Abschreibungen und 40109 Mk. (74863) Rücklagen 9% (10%) Dividende mit 216000 Mk. (140000) verteilt werden sollen; nach 49061 Mk. (48175) Gewinnanteilen und Belohnungen sowie 4669 Mk. (9525) für die Unterstützungskasse und 3000 Mk. (2000) für Talonsteuer verbleiben 36178 Mk. (44527) Vortrag. Der Auftragsbestand, der ins neue Jahr herübergenommen wurde, sichert für mehrere Monate ausreichende Beschäftigung. — In der in Dresden (Bankhaus Gebr. Arnhold) abgehaltenen ordentlichen Generalversammlung waren vierzig Aktionäre mit 1747000 Mk. Aktienkapital vertreten. Vor Eintritt in die Tagesordnung gedachte der Vorsitzende, Kommerzienrat Arnold, in einem warmempfundenen Nachruf der großen Verdienste des im Berichtsjahre verstorbenen Direktors der Gesellschaft, Bessert-Nettelbeck, zu dessen ehrendem Gedenken sich die Anwesenden von ihren Plätzen erhoben. Im Rahmen der Tagesordnung entspann sich dann zwischen der Verwaltung und mehreren Aktionären eine lange Debatte. Der für viele Aktienbesitzer unerwartet gekommene Rückgang der Dividende von 10% im Vorjahre auf 9% und das damit zusammenhängende Sinken des Aktienkurses gab verschiedenen Aktionären Anlaß, den Geschäftsbericht, die Bilanz und die Gewinn- und Verlustrechnung unter die kritische Sonde zu nehmen. Rechtsanwalt Hientzsch-Dresden als Vertreter einer großen Anzahl Aktien kam auf die Kursentwicklung der Kunstleder-Aktien an der Dresdner Börse und den vorliegenden Geschäftsbericht, der seiner Ansicht nach zu wenig das neuerworbene Bockhackersche Unternehmen und dessen Jahreserträgnisse berücksichtigt habe, zu sprechen. Er wünschte hierüber vom Vorsitzenden Ergänzungen, auch hinsichtlich verschiedener Posten der Bilanz, sowie des Gewinn- und Verlustkontos. Trotz der großen Hoffnungen, die man s. Z. an den Erwerb der Kunstlederfabriken C. Bockhacker, Gummersbach, geknüpft habe, trotz der Kapitalerhöhung sei weniger (3075 Mk.) verdient worden. Vom Vorsitzenden wurde betont, daß man nach der Fusion mit Bockhacker und dem Tode des äußerst tüchtigen Direktors Nettelbeck 1911 sich in einem Uebergangsjahr befunden und in der Organisation zum Teil noch bessere Wege gesucht habe, daß man aber auf der andern Seite auch mit der scharfen Konkurrenz kleiner Außenseiter zu rechnen hatte, die die Verkaufspreise nicht gleich in Einklang mit den stetig steigenden Rohmaterialpreisen und Löhnen bringen ließen. Die gewünschte Spezialisierung der Konten Bockhacker, G. m. b. H., und der Deutschen Kunstleder-Akt.-Ges. oder eine Sonderbilanzierung der ersteren läge aus Konkurrenzrücksichten nicht im Interesse des Unternehmens. Der Artikel Kunstleder sei übrigens sehr der Konjunktur unterworfen und bringe das eine Jahr mehr, das andre weniger Verdienst. Pflicht und Bestreben der Verwaltung sei es daher, peinlich zu bilanzieren und eine angemessene Dividendenskala einzuhalten. Die Einführung der jungen Aktien an der Dresdner Börse wird bald in die Wege geleitet werden. Der Geschäftsbericht und die vorgeschlagene Gewinnverteilung, insbesondere die Ausschüttung von 9% Dividende wurden endlich einstimmig genehmigt.

Verband der Deutschen Linoleum-Fabriken. Die im Verbande vereinigten sieben Aktiengesellschaften haben die bisher von Herrn G. Hueck ehrenamtlich verwaltete Stelle eines Vorsitzenden vorläufig nicht wieder besetzt, nachdem Herr Hueck wegen Arbeitsüberhäufung dieses Amt niedergelegt hat. Dagegen wurde eine selbstständige Geschäftsstelle für die Führung der Geschäfte errichtet und mit deren Leitung Herr Fritz Schöneberg in Köln a. Rh. betraut.

Kunstkorkfabrik G. m. b. H. in Frankenthal (Pfalz). Unter obiger Firma wurde ein neues Unternehmen mit Mk. 120000 Stammkapital gegründet zwecks Herstellung und Verkauf von Kunstkork, Kunstkorkstopfen, Kunstkorkwaren etc. Geschäftsführer sind die Herren Kurt Bender und H. W. Bender in Mannheim.

Die Firma **Mez Vater & Söhne** in Freiburg i. Br. gründet in Ungarn mit einem Aktienkapital von einer Million Kronen eine Fabrik zur Herstellung von merzerisiertem Baumwollgarn.

Die **Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik in Mannheim**, deren Mk. 3 Mill. Aktien sich im Besitz weniger Familien befinden, gibt den Reingewinn, ohne dessen Entstehung durch ein Gewinn- und Verlustkonto sichtbar zu machen, mit Mk. 2490778 (i. V. Mk. 2789657) an. Ueber die Verteilung (i. V. 25 pCt. Dividende) ist nichts zu ersehen. Dividende und Tantiemen erfordern Mk. 1669073, zum Vortrag bleiben Mk. 821705.

Die zur Verwertung der Rud. Linkmeyerschen Patente gegründete **Ganzfäden-Akt.-Ges. in Berlin** weist für 1911, das erste Betriebsjahr, nach Mk. 56015 Abschreibungen einen Verlust von Mk. 43147 (Mk. 11917) aus. Die Unterbilanz beträgt nunmehr Mk. 55064 bei Mk. 1 Million Aktienkapital. Die Patente figurieren mit Mk. 410000. In den Aufsichtsrat wurde Geheimrat Dr. Richard Pintsch neugewählt.

Amsterdam. Laut Nieuwe Rotterdamsche Courant wird in Ymuiden eine Fabrik gebaut zur Herstellung künstlichen Kautschuks nach einem Verfahren von Professor van der Heyden. Das Patent wurde für Oesterreich, Belgien und Holland erworben. Direktor des Unternehmens wird ein Oesterreicher, D. R. Adler. Das Hauptmaterial sei Fisch mit Zusatz von 15 pCt. Kautschuk. Nebenprodukte seien Guano usw. Das Produkt soll sich viel billiger stellen als Plantagen-Kautschuk.

Liquidation einer ungarischen Seidenfabrik-Aktiengesellschaft. Die Direktion der ungarischen Chardonnet-Seidenfabrik-Aktiengesellschaft hat für den 23. April nach Sárvár eine Generalversammlung einberufen, in der die Liquidation dieses Unternehmens beschlossen werden soll. Die Fabrik wurde im Jahre 1904 vom Grafen Chardonnet und der Société anonyme pour la fabrication de la soie de Chardonnet mit einem Kapital von 3290000 K. gegründet. Im Jahre 1905 wurde sie das Opfer einer Explosionskatastrophe, die das ganze Gebäude vernichtete. Die Fabrik wurde wieder aufgebaut, doch arbeitete sie seither mit Verlust. Im vorigen Jahre beschloß die Gesellschaft, das Unternehmen an die Sárvárer Kunstseidenfabrik-Aktiengesellschaft zu verkaufen, doch wurde dieser Beschluß durch die Minorität der Generalversammlung angefochten, Da die Bilanz vom 31. Dezember 1911 nach Ausscheidung der Einlage von zwei Millionen mit einem Verlust von 2535935 K. schließt, erübrigt der Direktion nichts anderes, als der Generalversammlung die Liquidation der Geseltschaft vorzuschlagen.

Zelluloidkämme. Einem französischen Konsularberichte zufolge bietet Italien ein sehr gutes Absatzgebiet für Zelluloidkämme aller Arten. Durch die Mode begünstigt, findet der Artikel fast in allen Gesellsckaftsklassen eine große und stetig wachsende Verwendung. Am meisten gefragt sind billige Kämme, die von Parfümläden, Modegeschäften und Bazaren geführt werden. In der Lombardei, und zwar vornehmlich in Mailand und Castiglione Olona bestehen wohl einige Fabriken, die den in Rede stehenden Artikel erzeugen, aber ihre Produktion genügt nicht, um den steigenden Bedarf zu decken, so daß große Mengen Kämme zur Einfuhr gelangen. Am Importe ist in erster Linie Frankreich beteiligt. Das Geschäft wird durch Vertreter gemacht. Notwendig ist die Gewährung langfristiger Kredite. Die Sendungen können als Postpakete expediert werden. Einfache Zelluloidkämme unterliegen einem Zoll von 80 Cent. pro kg, mit Metell, falschen Steinen oder Perlen verzierte Kämme einen solchen von 1.50 L. pro kg.

Plauener Kunstseidenfabrik, Aktiengesellschaft, in Plauen i. V. Die Generalversammlung genehmigte die Regularien. Die Gesellschaft schloß das abgelaufene Jahr mit 115355 Mk. Verlust ab. Die eigentliche Inbetriebsetzung der Anlage ist im Dezember erfolgt, nachdem sich im Oktober und November die Arbeiterinnen für die Zwirnerei und Haspelei einigermaßen eingeübt hatten. Die produzierte Ware, die auch in der Versammlung vorgelegt wurde, ist bei den Konsumenten gut aufgenommen worden. Mit dem eigentlichen Verkauf der Ware wurde erst Anfang des Jahres 1912 begonnen. Die Verwaltung hofft, daß es möglich sein wird, in der ersten Hälfte des laufenden Geschäftsjahres die Produktion auf das projektierte Quantum zu erhöhen.

Continental Linoleum Compagnie Aktiengesellschaft. Unter dieser Firma wurde in Berlin eine neue Aktiengesellschaft mit einem Anfangskapital von 1,600,000 Mk. begründet. Der Aufsichtsrat besteht aus den Herren: Ernst Mendelssohn-Bartholdy (Berlin), Fritz Stahl (München) und Adolf Rosemann (Brandenburg a. d. H.). Für die Leitung des Unternehmens wurde Herr Paul Blaubach, der Begründer der Delmenhorster Linoleumfabrik „Ankermarke“, der in der Linoleumindustrie als Fachmann seit vielen Jahren bekannt ist, gewonnen. Die Fabrik, die in unmittelbarer Nähe Berlins errichtet wird, erhält eine den modernsten Erfahrungen auf dem Gebiete der Linoleumindustrie entsprechende Einrichtung.

Die Firma **M. Moskovits & Sohn** errichtet unter Mithilfe französischer Kapitalisten in Großwardein eine neue Schießbaumwolle- und Zelluloidfabrik mit einem Kapital von zwei Millionen Kronen.



Erste österreichische Glanzstoff-Fabrik A.-G. Unter dem Vorsitze des Präsidenten Dr. jur. Hans Jordan fand kürzlich die siebente ordentliche Generalversammlung der Ersten österreichischen Glanzstoff-Fabrik A.-G. statt. Wie dem Geschäftsberichte zu entnehmen ist, war die Marktlage im abgelaufenen Geschäftsjahr dem Absatze der gesellschaftlichen Fabrikate nicht günstig, namentlich weil der Bedarf der Posamentenbranche, welcher für den Verbrauch von Kunstseide in erster Linie maßgebend ist, infolge der ungünstigen Moderichtung außerordentlich zurückblieb. Das durch ausländische Konkurrenz stark vermehrte Angebot überstieg die Nachfrage erheblich und drückte die Preise herab. Die einheimische Kunstseidenindustrie litt unter der ausländischen Konkurrenz um so schwerer, als ihre höheren Löhne, Steuern und Materialpreise keinerlei Ausgleich durch einen Zollschutz, besonders gegenüber den begünstigten Produzenten von Kunstseide in Belgien, Frankreich und der Schweiz finden. Einen freundlicheren Ausblick bietet der Umstand, daß die Verwendung von Kunstseide, besonders in der Weberei, einen größeren Umfang anzunehmen beginnt. Die Bilanz weist nach Abzug aller Unkosten einen Reingewinn von 517,225 K. aus. Nach Entgegennahme des Berichtes der Revisionskommission wurde beschlossen, den Inhalt des Rechenschaftsberichtes zu genehmigen und dem Verwaltungsrate das Absolutorium zu erteilen, ferner von dem Gewinne 517 225 K. zuzüglich des Gewinnvortrages aus dem Jahre 1910 per 42,147 K. nach Vornahme der statutarischen Reservierungen und Dotierungen eine zehnprozentige Dividende an die Aktionäre zu verteilen, 50000 K. einer Sonderrücklage zuzuführen und den Betrag von 41306 K. auf neue Rechnung vorzutragen. Die ausscheidenden Mitglieder des Verwaltungsrates, die Herren Dr jur. Hans Jordan, Johannes Urban und Karl Wolfrum, wurden mit Stimmeneinhelligkeit wiedergewählt. Desgleichen die bisherigen Mitglieder des Revisionsausschusses.

Der deutsche Filmverbrauch. Das Kaiserliche Statistische Amt führt seit dem 1. Januar d. J. eine besondere Statistik über Ein- und Ausfuhr von rohen und belichteten Films (vorher wurden die Films zusammen mit andern Waren aus Zellhorn gebucht). Diese Ausweise liegen jetzt, wie wir in der Lichtbildbühne lesen, für Januar und Februar vor. In diesen beiden Monaten wurden nach Deutschland an Films eingeführt: aus Großbritannien 19900 kg, aus Frankreich 9600 kg, aus Dänemark 1600 kg, aus Oesterreich 1400 kg, aus Italien 1300 kg, aus der Schweiz 900 kg und anderen Ländern 700 kg. Nach Abzug der „retournierten" Films verblieben im ganzen 33300 kg, das sind etwa 4329000 m im Werte von 5205000 Mk. Man vergleiche damit die Ausfuhr; sie betrug in beiden Monaten 11500 kg im Werte von 657000 Mk.

Kongresse und Ausstellungen.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Washington. In der Sektion Vb (Kautschuk und andere plastische Stoffe) sind bis jetzt u. a. folgende Vorträge angemeldet: „Die chemische Analyse von Gutta-percha", von Dr. Rudolf Ditmar, Graz. „Bibliography of the Cellulose Acetates", von Edward C. Worden, Milburn, N. J. „Acetylized Cellulose Phonograms", von Edward C. Worden und George H. Stevens, Milburn, N. J. „The Chemistry of Gayule and Gayule Rubber," von Dr. Harold van der Linde und Harry P. Mills, New-York City. „On the Treatment of Caoutchouc on Plantations with Particular Respect to Personal Observation", von Dr. Eduard Marckwald, Berlin. „Ueber Hartkautschukkompositionen für zahntechnische Zwecke", von Dr. Rudolf Ditmar, Graz. „Neue Beiträge zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks", von Dr. F. Willy Hinrichsen, Berlin. „Technology of Rubber", von Dr. F. Willy Hinrichsen, Berlin. „Ueber die Vulkanisation des Kautschuks und deren Beziehungen zur Regeneration", von Dr. Paul Alexander, Charlottenburg. „On Phenol-Formaldehyde Condensation Products", von Dr. L. H. Baekeland, Yonkers, N Y. — In der Sektion Ve (Anstriche, trocknende Oele und Firnisse) wurden u. a. folgende Vorträge angemeldet: Glenn H. Picard, Philadelphia: „Blown Linseed Oil". Dr. P. C. Mc. Ilhiney, Newyork: „The Analysis of Varnish". Dr. Crampton, Washington: „The use uf denatured Alcohol in Varnishes." Leo P. Nemzek, Philadelphia: „The Regulation of the Heat factor in relation to the synthetic activities of oils and resins as determining the service value of a varnish." Dr. J. E. Teeple, New-York City: „Wood Turpentine and Pine Oil". O. Eisenschiml, Chicago: „A Critical Review of the laws and specifications of Linseed Oil." Dr. Albert Sommer, Philadelphia: „Petroleum Turpentine Substitutes." — Von den für Sektion VIa (Stärke, Zellulose etc.) angemeldeten Vorträgen erwähnen wir: H. S. Mork, Boston: „Commercial Cellulose Chemistry". F. E. Gallagher, Boston: „The Hydrolysis of cellulose and Lignocellulose." Clayton Beadle and Henry P. Stevens: „The Influence of Temperature on hydration and absorption of alkali by regenerated cellulose," idem „Physical Tests in connection with artificial silk."

Technische Notizen.

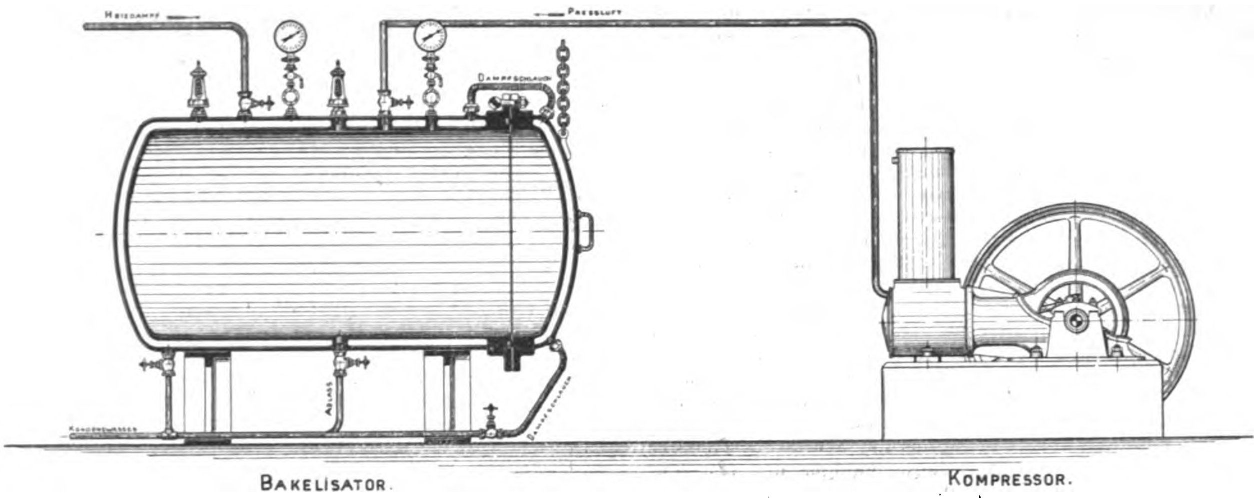
Bakelite. Zu der Mitteilung über Rauschitt in Nr. 7 dieser Zeitschrift, Seite 139, erhalten wir von der Bakelite Gesellschaft m. b. H. in Berlin W. 35 folgende Berichtigung:

Es ist total unrichtig, wenn behauptet wird, Bakelite sei sehr stark hygroskopisch. Bakelite ist nicht nur gänzlich unhygroskopisch, sondern zeichnet sich auch durch seine absolute Beständigkeit gegen Wasser aus. Es ist ferner unrichtig, wenn gesagt wird, daß Bakelite den Glanz der Politur mit der Zeit verliere und bei feuchter Aufbewahrung zerbröckle. Bakelite behält im Gegenteil seine wunderbare Politur dauernd bei und auch beim jahrelangen Aufbewahren — sogar unter Wasser — kann von einem Zerbröckeln nicht im mindesten die Rede sein.

Bakelite, seine Eigenschaften und Anwendung. Bakelite (Patente uud Wortschutz in allen Kulturstaaten) ist ein von Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers bei New-York erfundenes künstliches Harz, ein Kondensationsprodukt aus Karbolsäure und Formaldehyd. Seine interessanteste und zugleich für die Verarbeitung wertvollste Eigenschaft ist die, daß es in drei verschiedenen Modifikationen existiert, die als Bakelite A, B und C bezeichnet werden. Bakelite A ist das Kondensationsanfangsprodukt; es kommt in flüssiger und fester Form in den Handel und löst sich in Alkohol, Phenol, Glyzerin, Azeton und verschiedenen anderen Solventien, sowie auch in Natronlauge. Die feste Form des A-Bakelites ist schmelzbar. Bei längerem Erhitzen gehen alle Spielarten von A in B über. Bakelite B, das Kondensationszwischenprodukt, ist in der Kälte fest, in der Wärme gummiartig-plastisch, jedoch unschmelzbar. Den meisten Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich indifferent; in einigen, wie Azeton, Phenol oder Terpineol quillt es auf, ohne sich jedoch zu lösen. Bakelite B verwandelt sich bei längerem Erwärmen in Bakelite C, das Kondensationsendprodukt, welches unschmelzbar und im allgemeinen auch in der Wärme nicht mehr plastisch, in allen Lösungsmitteln unlöslich und darin auch nicht mehr quellbar ist. — Die Ueberführung von Bakelite A oder B in Bakelite C durch Wärme erfolgt meist unter Gasentwicklung, wodurch das Endprodukt blasig und für die meisten Zwecke unbrauchbar sein würde. Die Blasenbildung wird aber durch Erhöhung des äußeren Druckes während des Erwärmens verhütet, wenn man die Ueberführung des löslichen, schmelzbaren Kondensationsanfangsproduktes (A) in den unlöslichen unschmelzbaren Endzustand (C) in einem „Bakelisator" vornimmt, der ein starkwandiges Druckgefäß (Autoklav) ist und vor und während der Erwärmung durch Zuführung von komprimierter Luft oder Kohlensäure unter Druck gesetzt wird. Seine Beschreibung erfolgt am Schluß dieser Schrift.

Technisch wertvolle Eigenschaften des Bakelites. Das Bakelite C bildet eine farblose bis hellgelbe, harte, durch den Fingernagel nicht ritzbare Masse vom spez. Gewicht 1,25. Bakelite eitet Wärme und Elektrizität nicht und stellt einen hervorragenden Isolator für diese dar. Gegen mechanische Einflüsse wie Druck, Reibung, Stoß und gegen Wärme ist es außerordentlich widerstandsfähig. Es kann ohne Zersetzung bis zu 300° C. erhitzt werden; darüber hinaus tritt Verkohlung, jedoch kaum Verbrennung ein. Gegen den Einfluß von Feuchtigkeit, verdünnten Säuren und Alkalien ist es unempfindlich. Nur von heißer konz. Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zersetzt.

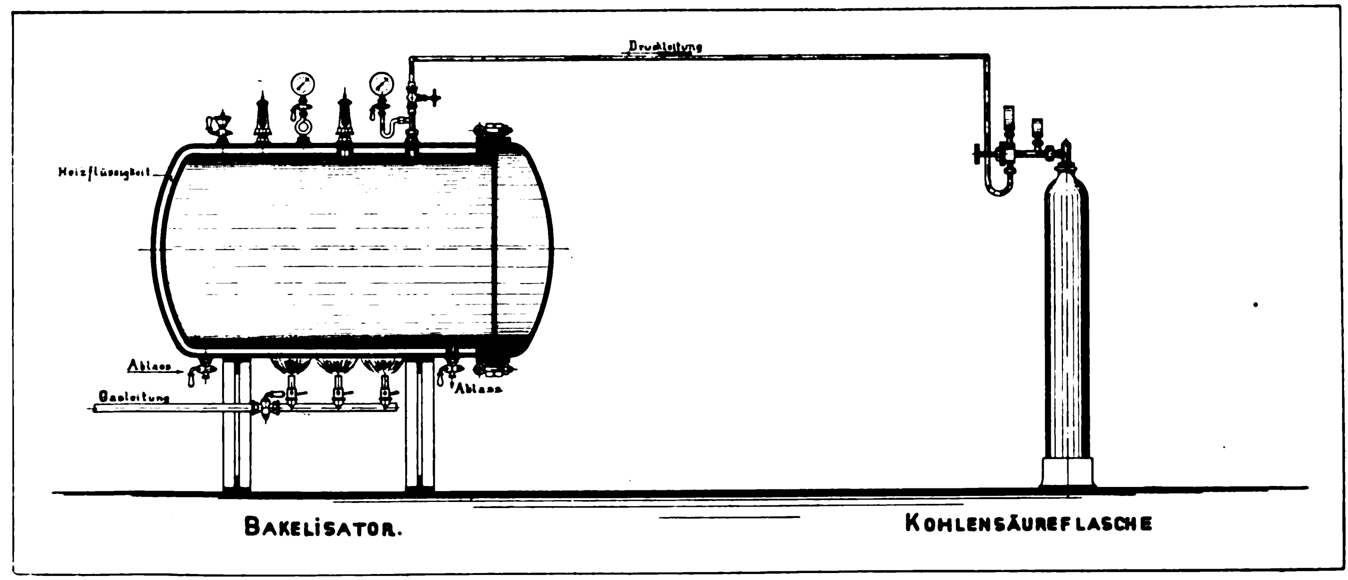
Kunstgewerblich wertvolle Eigenschaften des Bakelites. Bakelite C als solches wird durchsichtig, wasserklar von wunderbarer Lichtbrechung, undurchsichtig und gewolkt in den verschiedensten Farben und Effekten in den Handel gebracht. Es läßt sich auf der Drehbank gut bearbeiten und wird wie Bernstein, Horn, Steinnuß etc. verwendet, denen es in mancher Beziehung überlegen ist. Es eignet sich vorzüglich zur Herstellung von Pfeifenmundstücken, Zigarrenspitzen, Schirm- und Stockgriffen, Knöpfen, Perlen und anderen Gebrauchs- und Schmuckgegenständen. Dem Zelluloid steht Bakelite hinsichtlich der Biegsamkeit etwas nach, genügt aber auch hierin den technischen Anforderungen vollkommen, es ist aber dauerhafter und insbesondere nicht feuergefährlich wie Zelluloid. Dem Galalith ist es hauptsächlich wegen seiner absoluten Wasserbeständigkeit überlegen, und weil es durchsichtige Effekte gibt, die sich mit ersterem nicht erzielen lassen. Infolge seiner Elastizität, die derjenigen des Elfenbeins nahesteht, kann es zur Herstellung von Billardbällen benutzt werden, kurz die Verwendungsmöglichkeit des Bakelites in reinem Zustand ist sehr vielseitig. — Knöpfe und Handschuhkappen. Schon mehr auf dem Gebiete der „Gebrauchsartikel" liegt die Verwendung des Bakelites in der Knopfindustrie, wo es speziell als Horn- und Steinnußersatz rasch Fuß gefaßt hat, zumal der Größe des Knopfes keine Grenze gesetzt ist wie bei vorgenannten Produkten. Man kann also aus Bakelite große Knöpfe bis zu 80'' verhältnismäßig ebenso billig herstellen, wie kleine Knöpfe von 28''. In dieser Branche paßt sich das Material jeder Anforderung an. Es eignet sich sowohl zur Herstellung von Mode- und Konfektionsknöpfen, als auch zur Fabrikation von Stapelartikeln etc. Wie konkurrenzfähig Bakelite auf diesem Gebiete ist, geht daraus hervor, daß seit einiger Zeit auch Handschuhkappen in vielen Größen und Farben hergestellt und in den Handel gebracht werden. — Flüssiges Bakelite, Bakelite-Firnis und -Lack als Anstrich- nnd Imprägniermittel. Trägt man das flüssige Bakelite A auf Holz auf. so erhält man nach dem Bakelisieren einen glänzenden Ueberzug von Bakelite, der jedem Lack weit überlegen



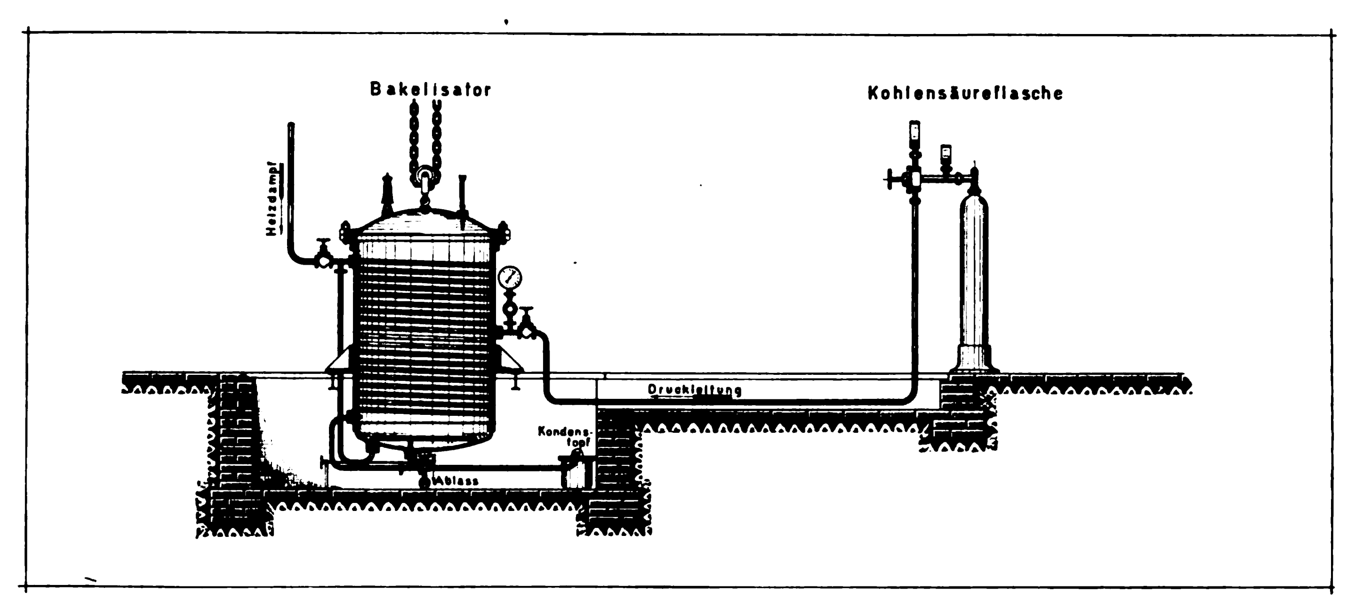
Figur 1.

ist. Verdünnte Säuren, Laugen, kochendes Wasser etc. vermögen selbst nach mehrstündiger Einwirkung dem so behandelten Holz seinen Glanz nicht zu nehmen. An Stelle von flüssigem Bakelite verwendet man zuweilen auch Bakelite-Firnis, d. i. eine alkoholische Lösung von besonders zubereitetem Bakelite A. Anstatt die mit Bakelite zu versehenden Gegenstände nur oberflächlich zu streichen, kann man diese auch mit Bakelite imprägnieren und ihnen dadurch neben einem gefälligen Aussehen erhöhte Haltbarkeit verleihen. Man verfährt dabei so, daß man in Bakelite A, das für diesen Zweck extra dünnflüssig hergestellt wird und dann ein hervorragendes Eindringungsvermögen besitzt, das gut getrocknete Holz hineinlegt, bis die Fasern eine möglichst große Menge des Bakelites aufgesogen haben. Vorteilhaft unterstützt man die Imprägnierung durch Anwendung von Vakuum und Druck. Nach erfolgter Bakelisierung ist aus dem imprägnierten Holz ein absolut dichtes und sehr hartes Material geworden, dessen Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen mechanische und chemische Einflüsse und gegen Fäulnis unerreicht sind. Die aus billigem, weichem Holz auf diese Weise erzeugten Produkte übertreffen in mancher Beziehung die teuren, harten Hölzer, wie Mahagoni, Ebenholz, Pockholz etc. in ihren Eigenschaften um ein bedeutendes. Nicht nur Holz, auch billige Pappe, Papierganzzeug, Asbest und dergl. lassen sich auf dieselbe Weise in hartes. widerstandsfähiges Material überführen, das entweder vor der Behandlung geformt oder nach derselben durch Schnitzen, Drehen, Fräsen etc. die gewünschte Eorm erhalten kann. — In der elektrotechnischen Industrie besonders ist Bakelite berufen, eine hervorragende Rolle zu spielen, vermöge seiner vorzüglichen elektrischen Eigenschaften, doch zieht man hier des billigeren Preises wegen in der Regel geformte Bakelite-Gegenstände aus Bakelite in Mischungen mit Asbest, Glimmer etc., von denen weiter unten noch die Rede sein wird, solchen aus Rein-Bakelite vor. Armaturen und Spulen für Dynamos, die man jetzt mit schmelzbaren Isolierlacken umgibt, können durch einfaches Imprägnieren mit Bakelite A und die übliche Weiterbearbeitung im Bakelisator mit einem festen unschmelzbaren, gut isolierenden Ueberzug versehen werden. Ein solcher macht die bei Dynamos und Motoren durch Schmelzen des Isolierlackes zuweilen auftretenden Mißstände unmöglich; außerdem wird voraussichtlich eine höhere Belastung der genannten Maschinen dadurch zu ermöglichen sein. Auch zum Imprägnieren von Papier und zum Verkitten von Glimmer. Papier etc. kann Bakelite vermöge seiner hohen Isolation und Bindefähigkeit Anwendung finden und besitzt vor dem bisher verwendeten Schellack den großen Vorzug der Unschmelzbarkeit. — In der Metall-Industrie dient Bakelite-Firnis bezw. Bakelite-Lack nicht nur als isolierender Ueberzug, sondern überhaupt als Schutzanstrich gegen Rost, gegen Säuren, Laugen und andere chemische Einflüsse. — Bakelite-Lack. Mit hervorragenden Erfolgen läßt sich Bakelite als Lack für die verschiedenen Metallarten benützen; die Anwendung ist hier eine außerordentlich vielseitige. Einige der Branchen, für welche dieser Lack von speziellem Interesse ist, sind Fabriken von Kronleuchtern und Beleuchtungsartikeln aller Art. Für Lampenschirme und Lampenteile, welche der Hitze stark ausgesetzt sind und wofür bisher ein haltbarer Lack noch nicht gefunden war, für Lampenständer und Zubehörteile, um dieselben gegen den Einfluß von Oel, Petroleum. Spiritus etc. zu schützen, ferner für Baubeschläge, wie Türschilder. Türdrücker etc. ist Bakelite-Lack besonders geeignet. Sind solche aus Bronze oder Messing hergestellte Gegenstände nicht lackiert, so werden sie durch die Feuchtigkeit der Hände nach ganz kurzer Zeit schwarz und unansehnlich. Sind dieselben dagegen mit Bakelite-Lack lackiert, so tritt eine Verfärbung nicht ein und die klare, glänzende Farbe und Politur bleibt bestehen.

Messingbettstellen, Möbelbeschläge aller Art, Innen- und Außendekorationen für Läden und Schaufenster etc. Hierbei ist hervorzuheben, daß sich der Bakelite-Lack gut gegen Witterungseinflüsse bewährt und daher für Außendekorationen, wie Lackierungen von Firmenschildern und Reklameschildern mit großem Vorteil Anwendung findet; auch Marmor- und Kunststein erhalten durch den Lack einen vorteilhaften Schutz. Für die Verwendung von Bakelite ist — wie bei allen plastischen Substanzen, z. B. Gummi, Zelluloid, Harz — die Einfachheit der Formgebung ein maßgebender Faktor. Da Bakelite C absolut keine plastischen Eigenschaften besitzt — es läßt sich weder in der Kälte noch in der Wärme durch Pressen formen, oder unter Druck zusammenschweißen — so muß die Formgebungsarbeit in einem früheren Stadium des Prozesses erfolgen. Relativ leicht und schnell kann man verflüssigtes Bakelite A durch Eingießen in Matrizen und Erhitzen im Bakelisator formen und härten. Jedoch ist dieses Verfahren für die meisten Zwecke zu langsam und erfordert zu viele Formen, so daß sich entweder die



Figur 2.



Figur 3.

Kosten zu hoch stellen oder die Ausführung zu lange hinziehen würde. Auch kann man auf genanntem Wege dem Bakelite nur eine beschränkte Menge von Füllstoff einverleiben. Deshalb ist der Formgebungsprozeß so vereinfacht worden, daß die Formen nur sehr kurze Zeit benutzt zu werden brauchen. Man kann folgendermaßen verfahren: Festes Bakelite A, das bei gewöhnlicher Temperatur spröde wie Kolophonium, jedoch noch schmelzbar ist, wird gepulvert und mit allen möglichen Füllmitteln, wie Sägespänen, Holzganzzeug, Papiermasse, Asbest, Glimmer, feinem Sand, Schiefermehl, Graphit etc. etc. je nach deren Beschaffenheit von 60—80%, innig vermischt. Dann wird das Gemisch in einer eisernen Form unter einer durch Gas, heißes Oel oder Dampf auf etwa 160—170° heizbaren, am besten hydraulischen Presse komprimiert. Hierbei schmilzt das Bakelite A und verkittet unter genauester Ausfüllung der Form den Füllstoff vollkommen, indem es sich gleichzeitig durch die Wirkung der Hitze in Bakelite B verwandelt. Es ist in diesem Zustande nicht mehr schmelzbar und kann daher bald aus der Form entfernt werden, worauf diese zu weiterem Gebrauch frei ist. Hat sich eine größere Anzahl Preßstücke angesammelt, so werden sie ohne Form in dem oben erwähnten Bakelisator durch Wärme und Druck in den C-Zustand übergeführt und erreichen dadurch den höchsten Grad von Härte, Hitzebeständigkeit und Festigkeit. Nach diesem, im hohen Grade wertvollen und wichtigen Verfahren stellt man insbesondere alle möglichen, selbst die kompliziertesten, mit Löchern, Stegen, Gewinden etc. versehenen Bedarfsartikel für die Elektrotechnik her, z. B. Isolierplatten, Schalttafeln, Schalter, Lampengriffe, und andere Isoliergriffe, Bürstenhalter, Spulenträger, Verteilerscheiben, Kappen etc. etc. Von den Gebrauchsgegenständen aus anderen Gebieten seien erwähnt Bügeleisengriffe, Tiegelgriffe, Kannenhenkel, Messergriffe, Bürsten- und Handspiegelgriffe, Teller, Bierglasuntersätze etc. Damit ist aber das Verwendungsgebiet des Bakelites noch nicht erschöpft; seine wertvollen Eigenschaften lassen es vielmehr dazu berufen erscheinen, noch auf vielen anderen Gebieten eine große Rolle zu spielen. Wir wollen nur noch seiner Verwendung in der Grammophonplatten-Industrie Erwähnung tun und kurz andeuten, daß es als Bindemittel einerseits für Schleifmaterialien, anderseits für Graphit etc. zur Herstellung von Dichtungsplatten, Dichtungsringen, Ventilkegeln und Antifriktions-Lagern und schließlich als Verkittungsmittel für Borsten in Pinseln und Bürsten dienen kann.

Bakelisator. Der Bakelisator ist ein starkwandiges Gefäß, welches entweder einen durch Dampf resp. durch überhitztes Wasser heizbaren Mantel oder eine innen angeordnete, den Wandungen möglichst angepaßte Heizschlange besitzt oder — bei kleinen Dimensionen in einem Oelbade erhitzt werden kann. Der Bakelisator wird vor und während des Erhitzens mittels eines Kompressors bezw. durch komprimierte Kohlensäure unter Ueberdruck gesetzt. Die Behandlung des Bakelites im Bakelisator bezweckt, die durch chemische Reaktion verursachte Gasentwicklung und das durch sie bedingte Blasigwerden der Gegenstände zu unterdrücken. Es muß daher der anzuwendende Luft- oder Kohlensäuredruck im inneren Gefäß genügend groß sein, um die beim Erhitzen des Bakelites eintretende Wasserdampf- oder Gasspannung bei der angewandten Temperatur zu überwinden. Den Ueberdruck bemißt man der Sicherheit halber auf etwa 2 Atm., gegenüber der Spannung des Wasserdampfes bei einer jeweiligen Temperatur. Erwärmt man z. B. auf 145° C., entsprechend einer Wasserdampfspannung von 3 Atm. Ueberdruck, so würde auf den Bakelisator ein Luft- oder Kohlensäuredruck von $3 + 2 = 5$ Atm. Ueberdruck zu geben sein. Die in anderen Fällen nötigen Drucke kann man aus den beiden letzten Spalten der folgenden Tabelle entnehmen.

Atmosphären Ueberdruck	Druck in kg pro qcm	Druck in pounds pro inch	Grad Celsius	Annähernder Druck im Bakelisator
0	1	14,7	100	2
1	2	29,4	120	3
2	3	44,1	135	4
3	4	58,8	145	5
4	5	73,5	152	6
5	6	88,2	159	7
6	7	102,9	165	8
7	8	117,6	170	9
8	9	132,3	175	10
9	10	147,0	180	11
10	11	161,7	184	12

Man bakelisiert am besten 2 Stunden bei ca. 175°. Liegen jedoch Materialien vor, die wie Holz etc. solche Temperaturen nicht vertragen, so geht man auf 140° oder noch weiter herunter. Figur 1 stellt einen liegenden doppelwandigen Bakeltsator dar, bei dem der Luftdruck mittels eines Kompressors hergestellt wird. Figur 2 zeigt denselben doppelwandigen Bakelisator, bei dem der Luftdruck mittels Kohlensäure erzeugt wird. Figur 3 stellt einen stehenden Bakelisator dar, bei dem die Erhitzung durch eine im Inneren angebrachte Heizschlange geschieht.

Resinit, seine Eigenschaften und Anwendung. Resinit wurde von Dr. H. Lebach erfunden und ist ebenso wie Bakelite ein Kondensationsprodukt von Phenolen mit Formaldehyd. Es unterscheidet sich von diesem weniger durch die Art seiner chemischen Zusammensetzung als durch die physikalische Beschaffenheit der zum unlöslichen und unschmelzbaren Endprodukt führenden Zwischenstufen und durch die Methoden, nach welchen seine Ueberführung in das Endprodukt vorgenommen wird. Resinit in seinen verschiedenen Modifikationen bedarf im allgemeinen für die Erhärtung eines Bakelisators nicht, wenn auch für gewisse Sonderfälle seine Verwendung sehr zu empfehlen ist. Resinit läßt sich vielmehr bei einer zwischen 80 und 90° C. liegenden Temperatur in wenigen Stunden zur vollständigen Erhärtung bringen. Für manche Zwecke hat sich noch ein beschleunigtes Erhärtungsverfahren mit Hilfe von Säure bewährt, auf das weiter unten näher eingegangen wird. Je nach dem Verwendungszweck wird Resinit in einer großen Reihe von Modifikationen geliefert, welche, um Verwechselungen mit den verschiedenen Spielarten von Bakelite zu vermeiden, mit römischen Zahlen bezeichnet sind. Hierbei werden die flüssigen bezw. plastischen Stufen, welche sämtlich der „A"-Form des Bakelites entsprechen, durch den Zusatz „-Masse" bezeichnet, während die fertigen Produkte, welche der „C"-Stufe beim Bakelite gleichen, die einfache Benennung „Resinit II, III" usw. führen. — Resinitmasse I (früher A) ist infolge ihres Wassergehaltes sehr dünnflüssig und dringt daher leicht in Pappe, Holz und dergleichen ein, die sie nach der durch mehrstündiges Erhitzen erfolgten Ueberführung in die Endstufe härtet und gegen Feuchtigkeit, Fäulnis, Pilzwucherung und mechanische Angriffe sehr widerstandsfähig macht. — Resinitmasse II (früher B) ist eine viskose, gelbe bis rote, klare Flüssigkeit, die bei etwa 6stündigem Erhitzen im Trockenschrank auf 85° C. oder bei 1—2stündigem Erhitzen im Bakelisator auf 110—120° C. zu einer purpurroten, durchsichtigen Masse erstarrt. Sie eignet sich u. a. für dunkle Emaillen und kleinere Schmuckgegenstände wie Hutnadeln, Perlen und dergleichen. Auch zum Kitten und zum Härten von Nähriemenspitzen und dergleichen hat sie sich gut bewährt. — Eine hellere Modifikation ist die Resinitmasse II Eg., aus welcher besonders im Bakelisator hellfarbige, durchscheinende und klare Stangen und Platten gewonnen werden können. Diese Stangen können natürlich auch fertig bezogen



werden. Resinitmasse II Eg. eignet sich auch als Emailersatz, erfordert jedoch eine etwas längere Behandlung im Trockenofen als die weiter unten zu besprechende Resinit-Emailmasse. — Resinitmasse II spezial dient ausschließlich zur Selbstherstellung der Resinitmassen III und IV. Sie ist wieder eine gelbe, viskose Flüssigkeit, aus welcher sich meist Kristalle abscheiden. Diese müssen vor der Verwendung der Masse durch Umschütteln gut darin verteilt werden. — Resinitmasse III (früher C) wird dadurch gewonnen, daß man zu zwei Teilen Resinitmasse II spezial einen Teil Kartoffelmehl gründlich zumischt. Sie läßt sich vielseitig färben; besonders bewährt haben sich folgende Farbstoffe der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.: Grün: Diamantgrün oder Wollgrün SOO. Violett: Pulverfuchsin A, Diamantfuchsin. Orange: Chrysoidin EL, Orange II. Rot: Ponceau RR, Safranin. Braun: Vesuvin BLR. Blau: Methylenblau B extra, Victoriablau. Schwarz: Lackschwarz extra oder Kienruß. Die Erhärtung wird am besten mit Hilfe von Säure vorgenommen und geschieht in folgender Weise: Man fügt zunächst den Farbstoff in etwas Wasser, Alkohol oder Glyzerin gelöst bei, kühlt gut ab und mischt dann schnell und gründlich auf je 100 Teile der Masse 10 Teile einer 20%igen Salzsäure (spez. Gew. 1,10, 13° Bé) bei. Hierauf gießt man die Masse in die ebenfalls kalten Formen und erwärmt 10—15 Minuten bei 60—80° C. Die Masse ist dann vollständig erstarrt und läßt sich leicht aus der Form entfernen. Nach der Fertigstellung müssen die Gegenstände noch einige Zeit in verdünnte Ammoniaklauge gebracht werden, um die Säure zu neutralisieren. Als Formen eignen sich sowohl Glas- und Porzellan- als auch polierte Metallformen, die aber zum Schutz gegen die Säure vor der jedesmaligen Verwendung mit einem dünnen Ueberzug von Zaponlack versehen werden müssen. Sämtliche Resinitmassen nehmen den Glanz der Matrizen an, so daß sich in den meisten Fällen ein Nachpolieren erübrigt. Resinitmasse III ist besonders geeignet zur schnellen Herstellung von Druckclichés in Strich- und Rastermanier sowie zu Abgüssen aller Art, da sie jede Feinheit der Matrize in vollendeter Weise wiedergibt. Auch mehrfarbige Wandverkleidungen und Intarsien lassen sich damit herstellen. — Resinitmasse IV (früher D) ist eine Mischung von etwa 30% Resinitmasse II spezial mit 70% Kaolin, Chinaclay oder dergl. Sie dient zur Herstellung kalt geformter, steinartiger Gegenstände, zum Modellieren, zum Ausfüllen von Gußfehlern in Metallen usw. Sie läßt sich ebenfalls in verschiedenen Farben herstellen. Die sämtlichen angeführten Resinitmassen sind von Natur mehr oder weniger grau, gelblich oder rot gefärbt, so daß es nicht gelingt, farblose, weiße oder sehr hellfarbige Gegenstände und Ueberzüge damit herzustellen. Dies kann aber leicht mit den im folgenden aufgeführten Modifikationen erreicht werden, da diese von Haus aus farblos bezw. weiß sind. — Resinitmasse W ist wieder eine hellgelbliche, viskose Masse, deren Verarbeitung vorteilhafter Weise nur im Bakelisator vorgenommen wird. Es wird als Resinit W in Form weißer bezw. beliebig gefärbter undurchsichtiger Stäbe geliefert und besitzt in diesem Znstande eine bemerkenswerte Elastizität. Das fertige Material läßt sich in jeder Weise durch Sägen, Drehen, Bohren, Schleifen, Polieren usw. verarbeiten. Durch Mischung verschiedenfarbiger Massen können Marmor-, Malachit-, Lapislazuli- usw.-ähnliche Blöcke, Stangen, Platten, Griffe und dergleichen erhalten werden. Eine besondere Spielart der Resinitmasse W ist die Resinit-Emailmasse W, welche, wie schon ihr Name sagt, als Ersatz für Emaillack und für Schmelzemail dienen soll. Sie hat vor diesen eine große Reihe von Vorzügen: gegenüber dem Emaillack die hervorragende Transparenz und die absolute Wetterbeständigkeit, die sie besonders zur Anfertigung von Schildern aller Art geeignet macht, und gegenüber der Schmelzemaille den Umstand, daß sie schon bei niedriger Temperatur in kurzer Zeit zur Erhärtung gebracht werden kann und daß wegen ihrer hohen Elastizität und Temperaturunempfindlichkeit ein Verlust durch Springen nicht zu befürchten ist. Die Verarbeitung geschieht durch einfaches Auftragen auf die zu emaillierenden, am besten schwacherwärmten Gegenstände und darauffolgendes 1—2stündiges Erwärmen auf 80—90° C. in einem staubsicheren Trockenofen. Eie Polieren ist in den meisten Fällen überflüssig, da die Oberfläche von Natur einen vorzüglichen Hochglanz zeigt. Diese niedrige Erhärtungstemperatur hat sich als besonders günstig erwiesen bei der Bearbeitung schwachvergoldeter Doubléwaren, bei denen sonst bei Verwendung von Schmelzemaille der Goldüberzug bekanntlich leicht verschwindet. Für dünne, farblose oder gefärbte Ueberzüge, oberflächliche Imprägnierungen und dergleichen ist die Verwendung von Resinitlack zu empfehlen, welcher durch etwa einstündiges Erhitzen auf 80—90° C. eine wasser-, sprit-, säure- und alkalifeste glänzende, gleichmäßige Schicht ergibt, dessen Vorteile gegenüber anderen Lacken durch die geschilderten Eigenschaften somit auf der Hand liegen. Spezial-Resinitmassen stehen ferner für medizinische, besonders zahntechnische Zwecke zur Verfügung, deren Aufführung hier aber zu weit führen würde. Wenn auch die genannten Formen von Resinit in Verbindung mit den verschiedenen Modifikationen von Bakelite geeignet sind, schon jetzt in einer großen Reihe von Industrien ohne weiteres verwandt zu werden, so ist trotzdem noch die Möglichkeit gegeben, für irgend welche besonderen Zwecke noch weitere Spezialmassen und -Mischungen herzustellen, so daß diesem neuen chemischen Stoffe in allen Gewerben und Industrien ein weites Feld der Verwendung in Aussicht steht.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12 o. F. 32 805. Verfahren zur Darstellung von 2,3 Dimethylbutadiën (1.3) (Zus. zu Pat. 235311). — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 28. VII. 11.

29 b. V. 10 176. Verfahren zur Herstellung hochglänzender Fäden, Films usw. aus Viskose. — Vereinigte Kunstseidefabriken-A.-G. in Kelsterbach a. M. — 26. VI. 11.

38 a. C. 19801. Vulkanisierbarer Stoff aus Kautschuk oder dgl. — A. Th. Collier und W. R. Comings, Summers Town, London. — 15. IX. 10. (12, X. 09).

39 a. W. 36 328. Verfahren zum Vulkanisieren bestimmter Stellen von Gummigegenständen. — Otto Walter in Hannover. — 24. XII. 10.

39 b. B. 62184. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 2. III. 11.

39 b. F. 32976. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 31. VIII. 11.

4 f. W. 38203. Verfahren zur Herstellung von Webefäden für Glühkörper. — Adolf Weigel in Berlin. — 2. X. 11.

12 o. R. 34455. Verfahren zur Herstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol. — Dr. C. Ruder & Co. in Hamburg-Wandsbeck. — 6. XII. 11.

22 h. F. 32823. Verfahren zur Darstellung alkoholischer Lösungen von Azetylzellulosen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 2. VIII. 11.

38 h. F. 32330. Verfahren zum Konservieren von Holz mittels Phenolatlösungen unter Abscheidung des Phenols durch Kohlensäure. — Paul Finckh in Charlottenburg. — 10. V. 11.

39 b. P. 23658. Verfahren zur Herstellung einer kautschukähnlichen Masse. (Zus. zu P. 20933.) — Wladimir Plinatus in Stuttgart. — 6. IX. 09.

75 c. J. 14037. Verfahren zum Ausschneiden von Zelluloid-Schablonen. — „Itala-Film," Ing. Sciamengo und Pastrone in Turin. — 10. X. 11.

75 c. S. 32091. Herstellung von haltbarem Lackleder. — W. R. Smith und J. D. Larkiu in Buffalo. — 10. VIII. 10.

22 g. R. 34878. Verfahren zur Herstellung von Anstrich- und Imprägniermitteln. — Dr. Carl Roth, Frankfurt a. M. — 8. II. 12.

22 h. B. 64397. Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 5. IX. 11.

39 b. C. 19659. Verfahren zur Herstellung faktisähnlicher Produkte. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. — 6. 8. 10.

39 b. F. 32845. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz brauchbaren Produktes. — Farbenfabriken vorm Fr. Bayer & Co., Elberfeld. — 7. 8. 11.

39 b. F. 32846. Verfahren zur Darstellung eines dem vulkanisierten Kautschuk nahestehenden Produktes. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 7. VIII. 11.

39 b. L. 30386. Verfahren zur Herstellung fast geruchloser zelluloidähnlicher Massen. — Celluloid Company, New-York. — 6. VI. 10.

39 b. M. 45789. Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus Gummiabfall. — The Moore Architectural and Engineering Co., Akron (V. St. A.) — 29. IX. 11.

Erteilungen:

8 a. 247 237. Einrichtung zum Durchtränken, Wasserdichtmachen und Ueberziehen, insbes. von Geweben mit ätherlöslichen Mitteln. — Bruno Lazarus in Berlin. — 9. I. 10.

12 o. 247 144, 247 145 und 247 271. — Verfahren zur Darstellung von Isopren und Erythren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 21. I. 11 und 2. II. 11.

22 g. 247 372. Herstellung einer feuerfesten Anstrichfarbe. — Terrisse in Vernier und Coffignier in Presles. — 13. XII. 10.

22 h. 247 373. Verfahren zur Erzeugung von sehr rasch trocknenden Massen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. — Kaspar Winkler in Zürich. 28. VIII. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Juni 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 11

Neue Zelluloselösungen und ihre Anwendungen.

Von Francis J. G. Beltzer.

Seit dem Erscheinen des Aufsatzes: „Ueber die Herstellung von Kunstfäden und plastischen Stoffen aus Zellulosexanthogenat (Viskose)" (Kunststoffe 1912, Februar und März) sind einige Neuerungen, sowohl in der Zubereitung eines für Viskosedarstellung geeigneten Holzstoffes, als in der Gewinnung von Alkalizellulose und Zellulosexanthat bekannt geworden.

Zubereitung von Holzstoff. In manchen Gegenden werden größere Mengen Sägespäne als Abfallprodukt erzeugt; man kann dieses Material mit Vorteil auf Kunstfäden verarbeiten, wenn man zunächst Lösungen von Zellulosexanthogenat herstellt. Die Sägespäne werden zuerst mechanisch zu Holzmehl zerkleinert, dann durch Natriumbisulfit und die üblichen Bleichverfahren gereinigt. Nach dem patentierten Verfahren des Genfers Givaudan behandelt man die Sägespäne mit einer gefrierbaren Flüssigkeit (z. B. Wasser), läßt die Masse zu einem ziemlich harten Block zusammenfrieren und behandelt letzteren mit Schleifsteinen ähnlich wie man Holzschliff herstellt. Statt mit Wasser kann man auch mit Salzlösungen (Soda, Natriumsulfit etc.) befeuchten, um den Gefrierpunkt zu erniedrigen oder um den Schleifstein zu glätten. Außer Sägemehl kann man nach diesem Verfahren alle zellulosehaltigen Stoffe, wie türkischen Flachs, Stroh, Lumpen, Baumwolle, Kapok etc. und die verschiedenen in der Natur vorkommenden zellulosehaltigen Abfälle entfasern oder pulverisieren; die zerkleinerten Abfälle werden dann mit Bisulfit behandelt, um reinen Zellstoff herzustellen.

Die Einrichtung der Maschine besteht aus einem an beiden Enden offenen Behälter, der von einem Zirkulationsmantel umgeben ist, ähnlich den Dampfmänteln der Motorzylinder, die zur Zirkulation einer abkühlenden Flüssigkeit bestimmt sind. Das eine Ende des Behälters ist einem Entfaserer gegenübergestellt. Am anderen, ebenfalls offenen Ende drückt ein geeigneter Hebel die gefrorene, faserige Masse in dem Behälter gegen den Entfaserer. Das abgebildete Schema (Fig. 1) zeigt einen Längsschnitt der ganzen Einrichtung.

Fig. 1a ist ein Schnitt durch die Linie AB der Fig. 1 a rechtwinkeliger Behälter, der den zu entfasernden Stoff enthält. Dieser Kasten ist umgeben von einem Mantel a¹. Die beiden Enden des Kastens (a) sind offen: Das eine Ende steht dem rotierenden Stein (b) oder Entfaserer gegenüber, das andere enthält einen Kolben (c) der von einer Schraube d vermittelst eines Flügels e in Bewegung gesetzt wird. Rohr f ist mit einem Behälter mit Kühlflüssigkeit verbunden und leitet letzteres in den Mantel a¹, von wo es durch Rohr f¹ wieder abfließt. Die Umhüllung a¹ ist durch Querwände h in, durch das Rohr f paarweise verbundene, Abteilungen getrennt. Zwischen diesen so verbundenen Abteilungen befinden sich solche, die dazu bestimmt sind, momentan eine der ersten entgegengesetzte Wirkung hervorzubringen: diese Abteilungen sind unter sich durch ein Rohr i verbunden, das ihnen Luft oder eine warme Flüssigkeit zuführen soll, um die gefrorene Masse flüssig zu machen.

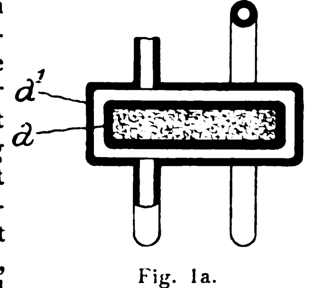


Fig. 1a.

Der zu behandelnde faserige Stoff oder das Sägmehl kann auch vorher in Formen, die dem Behälter a gleich sind, zum Gefrieren gebracht werden, so daß dieser jedesmal wenn ein Block vollkommen entfasert ist, einen neuen Block der gefrorenen Masse aufnehmen kann. Die so behandelten Zellulosestoffe stellen sich nach dem Sieben und Abtropfen des Wassers als weiße Masse dar. Sie bildet einen mechanisch erzeugten Stoff, der für die Papierfabrikation sehr geeignet ist. Um chemischen Zellstoff oder reine, mit Soda oder Natriumbisulfit hergestellte Zellulose zu bekommen, läßt man der Auffaserung das gewöhnliche Auslaugen unter Druck mit Natronlauge oder Natriumbisulfit folgen. Man bleicht dann mit unterchlorigsaurem Natron oder Kalk, säuert an, entfernt das Chlor und wäscht endlich mit Wasser aus. Die so bereitete Zellulose wird gepreßt und bei gelinder Wärme getrocknet; sie kann dann zur Herstellung von Alkalizellulose, Viskose und künstlichen Fasern dienen.

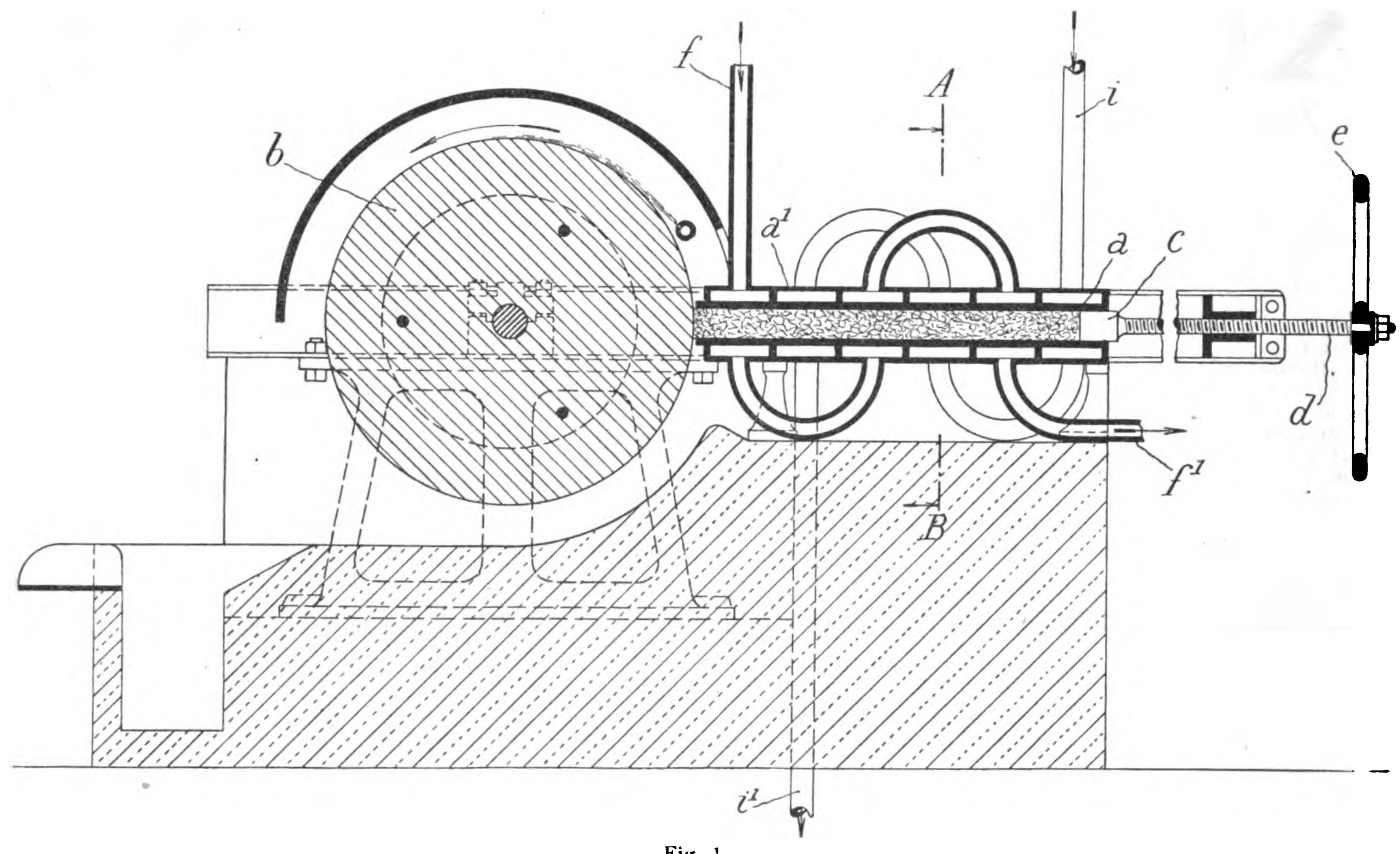


Fig. 1.

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkalizellulose.

Wenn man Zellulose, wie die oben erhaltene in den viskosen Zustand überführen will, so behandelt man dieselbe auf die gewöhnliche Art wie sie schon in früheren Artikeln beschrieben ist; oder wenn die Masse noch feucht ist, kann man sie in einer sich sehr schnell drehenden Zentrifuge mit mercerisierender Natronlauge imprägnieren. Die erhaltene Alkalizellulose wird extrahiert, zerkleinert und eine Zeitlang, bevor sie in das Xanthogenat übergeführt wird, im Vakuum getrocknet.

Wenn es darauf ankommt, Holzstoff in Platten oder Rollen, wie man sie gewöhnlich im Handel antrifft, zu verarbeiten, kann man zur kontinuierlichen Bereitung der Alkalizellulose übergehen, auf die gleiche Art wie die, welche man gewöhnlich beim Appretieren oder Mercerisieren der Gewebe anwendet. Man verwendet zu diesem Zweck Foulardiermaschinen oder Jigger. Wir geben unten eine bildliche Darstellung der kontinuierlichen Herstellung von Alkalizellulose mit Hilfe von chemischem Holzstoff in Rollen (Fig. 2). Die Holzstoff-Rolle A auf eine Achse am äußeren Ende der Maschine aufgelegt, rollt sich in fortwährender Bewegung ab und wird auf das endlose Tuch B B_1 B_2 B_3 B_4 B_5 B_6 B_7 B_8 gezogen; letzteres darf bei der Behandlung mit Aetznatron nicht einlaufen; man wählt deshalb ein vorher mercerisiertes Gewebe oder Kautschuk.

Die führenden und die pressenden Rollen B B_1 B_2 B_3 B_4 B_5 B_6 B_7 B_8 sind aus blankem Metall oder mit Kautschuk versehen. Die Druckrolle C, die das Ausdrücken des Holzstoffes bewirkt, ist gleicherweise mit Kautschuk oder Guttapercha versehen. Das Gewicht P, das durch die Hebel d und e wirkt, erlaubt mit einem Druck von ungefähr 50 kg per qcm zu pressen. B_7 ist eine Spannwalze des endlosen Tuches, die immer eine normale Spannung einhalten läßt, um

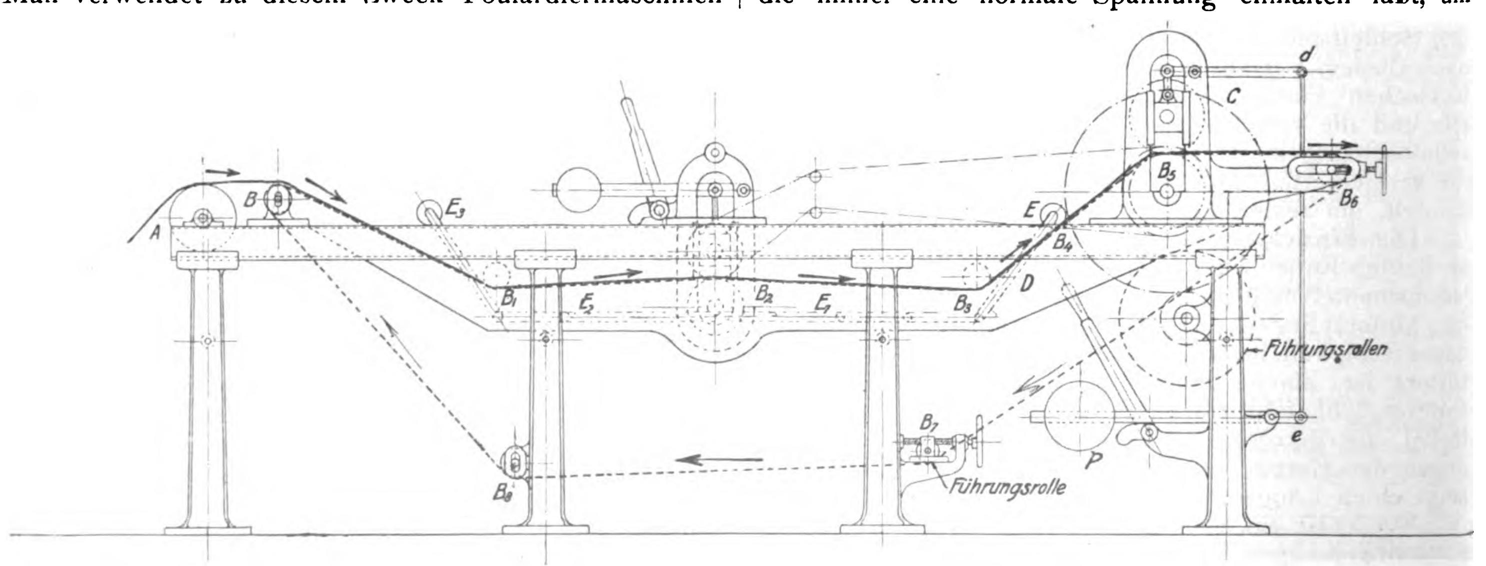


Fig. 2.

einen gleichmäßigen Gang zu erzielen. Die Platte aus Holzstoff rollt sich also ab, gezogen von dem endlosen Tuch. Sie fällt in den Trog D, der die mercerisierende Lauge enthält mit dem Grad Baumé und zu der Temperatur, die nötig ist, um eine vollständige und vollkommene Imprägnierung des Holzstoffes und ihre gänzliche Umwandlung in Alkalizellulose zu bewerkstelligen. Ich habe diese Frage gründlich studiert und beobachtet, daß man mit Hilfe einer Natronlauge von 15° Baumé (10% NaOH) und einer Temperatur von 0°—5° C. eine vollständige Mercerisierung des Holzstoffes bis ins Innerste der Platte erhält. Die zu einem vollkommenen Resultat notwendige Zeit ist ungefähr 30 Sekunden.

Unter diesen Bedingungen, bei Abrollen der Holzstoff-Platten mit einer Schnelligkeit von 4,00 m per Minute erhält man eine gründlich mercerisierte Zellulose. Bei einer Breite von 0,80 m stellen diese 4,00 m Holzstoff *2600* g dar; man mercerisiert also *2600* g in einer Minute, das sind 120 kg per Stunde und 1200 kg in einem Tag zu 10 Stunden. Ein Kühlrohr E E_1 E_2 E_3 mit Zirkulation der kalten Flüssigkeit, die aus einer Eismaschine kommt, gestattet die Temperatur der Natron-Lauge auf gegen 0° C. zu erhalten. In den Trog D bringt man kalte Lauge von 15° Baumé; die Speisung muß methodisch geschehen am Ausfluß E des Holzstoffes. Der von der Druckwalze d ausgedrückte Stoff geht sofort in das Knet-Vakuum, um sodann im Vakuum mit Schwefelkohlenstoff behandelt und in Xanthatzellulose verwandelt zu werden.

Wenn die Natronlauge von 15° Bé. nicht stark genug ist, um eine gute Alkali-Zellulose zu geben, die sich dann in Xanthat umwandelt, kann man durch einen Doppel-Jigger eine genügend konzentrierte Alkalizellulose erhalten. Dazu mercerisiert man zuerst den Holzstoff kalt in einer Natronlauge von 15° Bé. und 0° C. in einem Trog A, um dann eine bis ins Innerste vollständige Durchtränkung der Paste zu erlangen; beim Austritt aus dem Trog A drückt man sie zwischen den Rollen B B_1 aus, dann läßt man sie in den Trog C eintreten, der Natronlauge von 20° oder 25° Bé. bei einer Temperatur von 25° C. enthält. Man mercerisiert dann gründlicher. Man drückt die Alkalizellulose zwischen den Walzen D D_1, läßt sie dann in den Knetraum M eintreten zum Kneten und zur Herstellung von Xanthatzellulose im luftleeren Raum (Fig. 3).

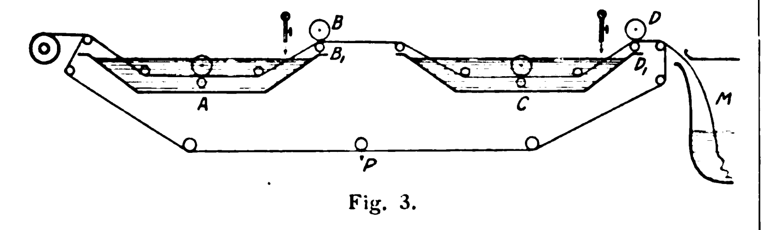


Fig. 3.

Man muß auf diese Weise vorgehen, wenn man eine gute, vollständige Imprägnierung des Holzstoffes und dann eine vollständige Reaktionsfähigkeit der Zellulose für die Bildung der Alkalizellulose erhalten will.

Anmerkung: Wenn man z. B. versucht, Platten des Holzstoffes mit Natronlauge mit zu hohem Bé.-Grad zu imprägnieren, bemerkt man, daß sich dann auf der Oberfläche der Masse eine Pergamentierung bildet, die diese Masse undurchdringlich macht und das Eindringen der Natronlauge in das Innere der Platte verhindert. Unter diesen Umständen wäre es dann unmöglich, gute Resultate für unsere kontinuierliche Methode zu erlangen, da die Laugen mit hohem Bé.-Grad (26°—30° Bé.) nicht in der gewünschten Zeit mercerisieren können und das Eindringen der Lauge wegen der Pergamentierung, die auf der Oberfläche der Platten entsteht, langsamer vor sich geht. Man muß also die Mercerisierung mit verdünnten Laugen vornehmen und das kann nur geschehen, wenn man bei niederer Temperatur operiert. Also: Die kontinuierliche Herstellung der Alkalizellulose kann man nur erlangen unter der Bedingung, daß man methodisch mit verdünnten Natronlaugen operiert, indem man bei niederer Temperatur mercerisiert.

Mit einer Lösung von 10% NaOH = 15° Bé. bei 0° C. erhält man dieses Resultat und die oben beschriebene Maschine oder der Jigger kann dann wirksam dienen. Der Doppel-Jigger ist eine Modifikation gleich wichtig aus den oben beschriebenen Gründen und zur Erlangung des Natrongehaltes der Alkalizellulose.

Auflösung der Holzstoff-Zellulose in Natronlaugen bei niederer Temperatur.

Wenn man den Holzstoff mit verdünnter Natronlauge, z. B. 15° Bé. und bei 0° C. mercerisiert, bemerkt man, daß bei Lösung des Holzstoffes eine Art Gelatinierung vor sich geht, die an die Möglichkeit glauben läßt, die Zellulose in schwachen, kaustischen Laugen unter der Bedingung sehr niedriger Temperatur, sogar unter 0° C. (gegen —10° C. und mehr), aufzulösen.

Ich habe dies bei einer Lauge von 15° Bé. und einer Temperatur von 0° C. beobachtet. Die Zellulose des Holzstoffes verdünnt sich augenblicklich in dieser Lauge, sie löst sich fast auf oder gelatiniert. Schwierigkeit besteht darin, sie in diesem Zustand zu erhalten, denn der Zusatz von Wasser oder die Erhöhung der Temperatur bewirkt Koagulation.

Man geht folgendermaßen vor, um die Auflösung der Holzstoffzellulose zu erlangen:

Man bereitet eine Lauge von reinem, kohlensäurefreiem Aetzkali oder Aetznatron von 15° nach dem Areometer von Baumé und bei 15° C. (Dichte = 1,116), die also 13—14% reine KOH bezw. 10% reine NaOH enthält.

Man kühlt diese Lauge bis 0° C. oder —10° C. ab vermittelst einer Kältemischung oder eines anderen Kühlungsmittels. — Wenn die Temperatur erreicht ist, durchtränkt man auf chemischem Weg erhaltenen, zerkleinerten, oder besser, pulverisierten Holzstoff bis zur Auflösung oder Gelatinierung. In 250 ccm kalter Lauge kann man 20—25 g reinen zerkleinerten Holzstoff eintauchen. Man erhält ein gelatinöses, fast aufgelöstes Magma.

Bei mikroskopischer Untersuchung scheinen die Fasern getrennt und aufgequollen, so daß sie eine gummiartige Lösung zeigen. Man muß immer eine niedere Temperatur aufrechterhalten, um die Lösung zu erhalten. Wenn man den C.-Grad erhöht oder Wasser hinzufügt, bildet sich wieder ein Koagulum, auf welchem man, wegen seiner charakteristischen Durchsichtigkeit stellenweise sehr gut den Beginn der Auflösung bemerkt.

Anmerkung. Um eine vollkommenere Lösung der Zellulose herbeizuführen, habe ich versucht, sie mit Zinkhydrat und anderen analogen Metall-Hydraten zu imprägnieren, immer bei niederer Temperatur arbeitend wie vorher. Das Resultat ist zwar besser, aber durch Verdünnung bildet sich dann ein Koagulum. (Man muß Sorge tragen, die Zellulose zu kneten und sie fein zu zerstoßen.) Das frisch bereitete reine Zinkhydrat kann, vor der Auflösung der Zellulose in der Lauge bei dem erforderlichen Bé.-Grad und bei niederer Temperatur, innig mit der Zellulose verknetet werden. Man kann auch zuerst die Auflösung des reinen gelatinösen Zinks in der Kali- bezw. Natronlauge vornehmen und dann die pulverisierte Zellulose in dieser kaustischen Lösung beim erforderlichen Grad Bé. und der geeigneten Temperatur behandeln.

In der Arbeit: Die Zellulosestoffe[1]) p. 101 habe ich schon auf die Wirkung der metallischen Hy-

[1]) Les matières cellulosiques.

drate und des Zinkhydrates im besonderen in Lösungen von kaustischer, mercerisierender Lauge auf die Zellulose hingewiesen. Wir wissen, daß die metallischen Hydrate die mercerisierende Kraft der Laugen erhöhen; durch die Erniedrigung der Temperatur steigern wir noch diese mercerisierende Kraft, die soweit geht, daß sie die teilweise Auflösung der Zellulose herbeiführt oder mit andern Worten: die vereinte Wirkung der metallischen Hydrate (besonders des Zinkhydrats) und der niederen Temperaturen auf die Kali- bezw. Natronlauge beim erforderlichen mercerisierenden Grad Bé. führt die vollständige Hydratisierung der Zellulose herbei und bewirkt, daß die Gelatinierung und Auflösung beginnt.

Zinkviskose. Wenn man die so erhaltene Zinkalkalizellulose mit Schwefelkohlenstoff behandelt, scheint die Xanthatreaktion vollkommener und die erhaltene Viskose ist flüssiger. Das regenerierte Koagulat dieser Zinkviskose liefert, durch das ihr einverleibte Zinkhydrat, eine sehr geschmeidige plastische Masse von weißer Farbe. Die künstlichen, mit der Zinkviskose erlangten Fasern sind sehr rein und glänzend. Das Schwefelzink, das der Viskosemasse einverleibt ist, verhindert das Aneinanderkleben der Fasern beim Spinnen; das ist noch eine unter diesem Gesichtspunkte interessante Methode, um durch Vermittlung von metallischem Sulfur das Kleben der Fäden zu verhindern. Da das Schwefelzink weiß und von Säuren leicht zersetzbar ist, ist es leicht, es durch weitere Operationen aus den Fasern auszuscheiden. Man erhält also zum Schluß sehr reine und glänzende Viskosefäden.

Man kann auf folgende Weise vorgehen: Die zu feinem Pulver zerriebene Zellulose wird innig mit Zinkhydratpulver verknetet: Auf 162 g trockene Zellulose nimmt man 99 g reines Zinkhydrat $Zn(OH)_2$; man zerreibt das Ganze und löst es in einem Ueberschuß von Natronlauge von 26° Bé.; man kühlt auf 0° C. ab und läßt das Magma 24 Stunden lang unter vermindertem Druck stehen; dann läßt man 80 g Sulfurkarbonat darauf einwirken (im luftleeren Raum) und die Xanthatreaktion sich vollziehen.

Man löst die Viskose in alkalischem Wasser, so daß man eine Lösung von ungefähr 7% Zellulose und 8% Aetznatron erhält. — Man entzieht die Luft etc. und kann diese Zinkviskose mit den bekannten Mitteln spinnen. Man kann natürlich auch anders vorgehen, die vorstehende Art wurde nur als Beispiel angeführt.

Auflösung der Zellulose bei niederer Temperatur in Säuren.

In dem Buche: „Die Zellulosestoffe“[1]) p. 110—118 wurde ausgeführt, daß die Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure etc., ebenso wie konzentriertes Chlorzink bei einem gewissen Konzentrationsgrad die Zellulose mercerisierten oder hydratisierten wie die Natronlaugen. Schwefelsäure z. B. von 49,5—55° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur pergamentiert die Zellulose; der reine und trockene Holzstoff löst sich kalt und bildet eine visköse, homogene und durchsichtige Paste, welche das Wasser sofort auflöst, indem es ein gelatinöses Zellulosehydrat bildet. Die Aehnlichkeit dieser Masse mit Stärke hat ihr den Namen Amyloid verschafft. Das Chlorzink und die Phosphorsäure geben bei einem gewissen Konzentrationsgrad dieselben Resultate.

Ausgehend von diesen schon bekannten Tatsachen und um leichter die Einwirkungsdauer dieser Säuren, welche schließlich die Zellulose zerstören, indem sie sie hydrolysieren, regulieren zu können, habe ich die Einwirkungsdauer der konzentrierten Mineralsäuren bei niedriger Temperatur, d. h. 0° C. und —10° C. studiert, um diesen wichtigen Faktor begrenzen zu können und die Hydrolyse zu vermeiden.

Ich bin analog vorgegangen wie bei den Waschungen mit Aetzalkalien. — Wenn man die Zellulose nach der gewöhnlichen Methode, nämlich mit Mineralsäure behandelt mit der Absicht einer einfachen Hydratisierung und bei der Temperatur der Umgebung von 15—20° C., so ist es schwer, die Reaktion zur richtigen Zeit zu unterbrechen und die Hydrolyse zu vermeiden.

Aber wenn man bei niederer Temperatur sogar mit verdünnteren Säuren operiert, so ist die Durchführung der Mercerisierung und der Hydratisierung leichter.

Der Holzstoff oder reine Zellulose wird bei niederer Temperatur (0° bis —10° C.) mit Phosphorsäure oder reiner verdünnter Schwefelsäure in dem erforderlichen Baumégrad behandelt, so daß man eine kolloidale, gelatinöse, hydratisierte Zelluloselösung erhält. Man behält die niedrige Temperatur bei und wenn die Lösung vollständig ist, so verdünnt man sie vorsichtig mit kaltem Wasser, selbst mit etwas Eis, um die Erwärmung zu vermeiden; man erhält einen Niederschlag von hydratisierter Zellulose, welche man durch Waschungen in Eiswasser und mit kalten Sodalösungen vollends von der Säure befreit. Man schwenkt schließlich in kaltem Wasser nach und erhält eine reine hydratisierte Zellulose, welche in kaustischen Lösungen vollständig löslich ist.

Auflösen der hydratisierten Zellulose, welche man vorher durch die Einwirkung von Säure erhalten hat, bei niederer Temperatur in Natronlauge.

Die hydratisierte Zellulose, welche man durch vorhergehende Behandlung mit Säuren bei niederer Temperatur erhalten hat, ist vollständig löslich in Natronlauge. Wenn man die Lösung dieser Hydratzellulose in einer kaustischen Lösung bei niederer Temperatur und schwachem Baumégrad vornimmt, erhält man eine schleimige Flüssigkeit, welche man mit Vorteil an Stelle von Viskoselösungen (Zellulosexanthat) zur Bereitung von plastischen Substanzen oder künstlichen Gespinsten verwenden kann. Die Natronlösung, welche man so erhalten hat, kann auf die gewöhnliche und bekannte Weise gesponnen werden, in koagulierenden Flüssigkeiten oder Gasen, und so Cellulosegewebe bilden. Unser Verfahren bietet gegenüber den gewöhnlichen Verfahren, welche von Zellulosexanthat ausgehen, den Vorteil, daß es keine Gefahren hat, welche der Anwendung von Schwefelkohlenstoff anhängen. Außerdem ist die Sparsamkeit bei diesem Verfahren offenbar; man verwendet zuerst nur Schwefelsäure und Natronlauge, dann Holzstoffzellulose, welche aufgelöst werden soll.

Indem man die zellulosen Natronlösungen in Schwefelsäure oder Natriumbisulfit verspinnt, gewinnt man schwefelsaures Natrium zurück, was einen großen Teil der vorher gebrauchten Substanzen wieder einbringt.

Ich denke, daß mein Verfahren vom ökonomischen Standpunkt aus vorteilhaft mit dem von Xanthatlösungen ausgehenden wetteifern kann; ich werde dasselbe später noch genauer beschreiben.

[1]) Les matières cellulosiques.



Kunsthorn Marke „Galalith" und seine Verwendung.

Von Karl Wernicke, Ingenieur. (Schluß).

Die Verarbeitung des Kunsthorn, Marke Galalith, ist in jeder Beziehung leicht und einfach; es läßt sich ebensogut sägen, bohren, drehen und fräsen, wie schleifen, polieren, nieten und leimen. Die Verarbeitungsweise des Kunsthornes ist der des Naturhornes sehr ähnlich. Galalith erlaubt jedoch noch weitere Bearbeitungsmethoden, es läßt sich nämlich in erwärmtem Zustande biegen und auch prägen. Ueber das Biegen, das besonders bei Rundstäben in Frage kommt, gibt die Internationale Galalith-Gesellschaft folgende Anleitung: Die zu biegenden Stäbe werden zunächst in passende Längen geschnitten, abgeschliffen und poliert. (Ueber das Polieren siehe weiter unten.) Alsdann werden die Stäbe zunächst ca. 10 Minuten lang in kaltes Wasser und hierauf in heißes Wasser von ca. 80—100 Grad C oder, was noch besser ist, in Mineralöl von derselben Temperatur gelegt; darin bleiben die Stäbe je nach ihrer Stärke 5—30 Minuten. Sowie sie dann aus der heißen Flüssigkeit kommen, werden sie rasch, jedoch nicht zu jäh gebogen und in entsprechende Holzformen gelegt, in denen sie bis zur vollständigen Abkühlung verbleiben müssen; alsdann behalten sie die ihnen durch das Biegen in der Holzform gegebene Form bei. Die Stäbe mit Gewalt zu biegen, ehe sie in der heißen Flüssigkeit genügend biegsam geworden sind, ist natürlich zu vermeiden. Im übrigen ist das Biegen Erfahrungssache, doch geht die Arbeit nach einiger Uebung leicht und schnell vonstatten, ohne viel Kosten zu verursachen.

Zum Prägen von Galalith ist eine besondere vorbereitende Behandlung wie beim Biegen (Vorwärmung des Materials) nicht nötig. Die zu prägenden Stücke werden vielmehr gleich in einer entsprechenden Preßform, die auf 100—130 Grad C erwärmt ist, unter langsamem Drucke gepreßt. Das Stück ist vorher auf eine entsprechende Größe zuzuschneiden, damit kein oder nur ein kleiner Austrieb entstehen kann.

Gravuren lassen sich auf die beschriebene Weise in Galalith vollendet herstellen, auch das Hineinarbeiten von verschiedenen Intarsien ist auf ähnliche Manier möglich. Dieser Punkt wird besonders die Möbeltischler interessieren, da jetzt Einsätze und Einlagen mit oder ohne Intarsien bei Möbeln (Schränke, Schreibtische, Büfetts, Bettstellen usw.) sehr beliebt sind, in Holz ausgeführt aber das betreffende Möbelstück sehr verteuern. Galalith wird, wie in den verschiedensten Unifarben und Marmorierungen auch in Holzfärbungen mit und ohne Maserung hergestellt, so daß also auch Imitationen der seltneren und teureren Hölzer möglich sind. Wird nun das Stück entsprechend geprägt, so dient es gleichzeitig als Ersatz der Holzschnitzerei oder sonstiger Verzierungen bei diesen Einsätzen.

Zum Belegen von Tischen sind dünne Galalith-Platten, speziell in Marmorierungen lieferbar, die sich wohl mit der Zeit auch einführen werden. Das Aufleimen der Belege auf das Holz geschieht folgendermaßen: Die Rückseite der vorher gut ausgetrockneten Platten wird mit einem gezahnten Stahl gerauht. Ein Anfeuchten der Platte findet vor dem Aufleimen nicht statt, jedoch ist es empfehlenswert, sie auf einem Wärmtisch oder am Ofen ganz wenig anzuwärmen, ebenso das Holz, auf das die Platte geleimt werden soll. Alsdann werden die beiden zu verleimenden Platten mit heißem Leim bestrichen und so zusammengelegt, daß sich keine Luftblasen darunter fangen; eine geringe Beimischung von konzentrierter Essigsäure zu dem Leim erhöht dessen Haltbarkeit. Die verleimten Platten werden nun so lange beschwert, bis sie unter Druck erkaltet sind; wenn es möglich ist, soll man die Platten mindestens acht Tage liegen lassen, damit sich die Feuchtigkeit des Leimes besser verteilen kann. Je länger die Platten unter Druck liegen bleiben, um so sicherer bleiben sie später gerade. Hat man viele Platten auf einmal zu leimen, so legt man sie aufeinander, schaltet jedoch zwischen jede zweite bis sechste Platte eine gerade Eisenplatte und beschwert alsdann den ganzen aufgeschichteten Haufen entsprechend. Ein zu hoher Druck ist, solange die Platten noch warm sind, zu vermeiden, damit nicht der Leim an den Seiten herausgepreßt wird. Als Leim ist bester Cölner Lederleim zu verwenden. Erst nachdem die Platten verleimt sind, wird die Oberfläche mit der Ziehklinge abgezogen, mit Sandpapier nachgerieben und mit Tischlerpolitur auf Hochglanz poliert.

Ueber das Polieren von Kunsthorn, Marke Galalith, ist folgendes zu sagen: das Polieren geschieht auf einer reinen, sehr glatt geputzten Fläche mittels Wasser und feinem Bimstein als Vorschliff und mittels Tripel und Oel zum Feinpolieren. In der Möbelbranche wird dies meistens nicht angängig sein, man poliert dann das Galalith genau so wie harte Hölzer; die Fläche wird also, nachdem sie gut abgeputzt und mit feinem Glaspapier Nr. 00 vorgeschliffen ist, mit Oel und Bimstein geschliffen und mit dünner weißer Schellackpolitur poliert. Die Politur ist leicht zu erzielen und äußerst dauerhaft, weil das sogenannte Ausschlagen nicht stattfinden kann. — Die Internationale Galalith-Gesellschaft selbst poliert auf folgende Weise: Nachdem die fertiggestellten Gegenstände wenn nötig geschliffen oder geschmirgelt sind, kommen sie auf einen sogenannten Reibpuff. Dieser wird durch einen Pinsel leicht mit Oel befeuchtet, während die zu polierenden Gegenstände wiederholt mit einem Brei bestrichen werden, der zur Hälfte aus Bimstein, zur Hälfte aus grauem Tripel, beide mit Wasser und wenig Oel vermischt, besteht; die Behandlung auf dem Reibpuff wird so lange fortgesetzt, bis keine Risse mehr sichtbar sind. Hierauf kommen die Gegenstände auf den Feinpolierpuff, auf den mittels eines Holzspatels Poliermittel (Marke Athos P u. Athos I. br. D von M. Wahl, Obertshausen bei Offenbach a. M.) aufgetragen wird. Sollte nach der Behandlung im Feinpuff noch zu wenig Hochglanz sich zeigen, so kann auf den Feinpuff noch etwas trokkener gelber Tripel aufgetragen werden. Sind erst die Puffs gut eingearbeitet, so haben sie eine sogenannte Decke (vom Poliermittel), und das Polieren geht dann leichter vonstatten. Diese eben gegebene Vorschrift soll nur für Gegenstände gelten, die die Behandlung in einer Trommel nicht vertragen. Kleinere gedrehte Massenartikel, wie z. B. Perlen, Kugeln, Ringe, Scheiben, kurze Zylinder u. a. werden auf folgende Weise in rotierenden Fässern geschliffen und poliert: Die gedrechselten Gegenstände kommen zuerst in das ganz aus Holz bestehende sogenannte Scheuerfaß. Auf 1 Kilo Wasser gibt man 100 gr grob gemahlenen Bimstein und 20 gr Galalithspäne mit hinein. Je nachdem die Artikel mehr oder weniger sauber gedreht sind, müssen sie darin kürzere oder längere Zeit rotieren. Durchschnittlich rechnet man etwa zwanzig Stunden. Nach diesem Scheuern siebt man sodann die Gegenstände vom Bimstein mit einem Schüttelsieb gut ab und säubert die Ware mit reinem

Wasser. Nun gelangt die Ware zum Polieren in ein zweites, mit Filz ausgeschlagenes Trommelfaß. Auf 1 Kilo Ware gibt man in dieses etwa 100 gr Galalithspäne, 50 gr feinste Polierkreide und 10 gr Stearinöl mit hinein. Das Tonnen dauert etwa 8 Stunden; die Gegenstände haben dann einen schönen Hochglanz erhalten. Die Tonnen zum Feinpolieren haben zweckmäßig einen Durchmesser von etwa 80 cm bei einer Breite von nur etwa 30 cm. Zum Scheuern kann man gewöhnliche Tonnen nehmen, z. B. 85 cm lang und 50 cm im Durchmesser. Die Tourenzahl muß bei allen diesen Fässern circa 40 pro Minute betragen. Die Fässer dürfen etwa bis zur Hälfte gefüllt werden.

Die in jeder Beziehung leichte Bearbeitbarkeit des Kunsthornes Marke „Galalith" hat es besonders in großen Drechslereien, die bisher Naturhorn, Elfenbein, Bernstein, Koralle und Hartgummi verarbeiteten, rasch eingeführt und die genannten Stoffe zum Teil verdrängt, zumal Galalith absolut widerstandsfähig gegen den Einfluß von Fetten, Oel, Aether und Benzin ist. Die Gegenstände, die in den Drechslereien hergestellt werden, sind der verschiedensten Art. Es seien nur genannt Zigarrenspitzen, Schirm- und Stockgriffe, Kugeln, Perlen, Knöpfe, Schachfiguren, Dame- und Dominosteine, Würfel, Federhalter, Papiermesser und Brieföffner, Petschafte, Schalen für Taschen- und Rasiermesser usw.

Galalith stumpft die zur Bearbeitung dienenden Werkzeuge sehr wenig ab und läßt sich auch auf automatischen Drehbänken zur Herstellung von Massenartikeln sehr gut verarbeiten. Von Vorteil ist auch hierbei, daß der Preis des Galalith verhältnismäßig niedrig und daß das für dessen Herstellung benötigte Rohmaterial keinen großen Preisschwankungen ausgesetzt ist, während andere Materialien, wie z. B. Hartgummi, in den letzten Jahren fortgesetzte Preissteigerungen erfahren haben.

Für die Herstellung von Stock- und Schirmgriffen wird das Kunsthorn entweder in Form von rohen Platten und Stäben, oder auch in ausgestanzten Formstücken geliefert, die bereits die ungefähre Form der herzustellenden Griffe haben und deshalb keine große Bearbeitung mehr erfordern. Große Quantitäten Rohmaterial werden bereits regelmäßig an bedeutende Stock- und Schirmgriff-Fabriken des In- und Auslandes geliefert, so daß mancher an seinem Schirm oder Stock einen Galalithgriff haben dürfte, ohne es zu ahnen.

Zur Herstellung von Zigarren- und Zigarettenspitzen wird Galalith in Form von Stäben an Fabriken in Ruhla (Thüringen), Wien und St. Cloude (Frankreich) geliefert, und zwar hauptsächlich in den Farben Bernstein-Imitation, Schwarz und Horn-Imitation. Ich habe z. B. eine Bernsteinspitze aus Kunsthorn, Marke Galalith, in Gebrauch, die sich von einer echten nur dadurch unterscheidet, daß sie nicht brennbar ist und viel weniger gekostet hat; Galalith kann nämlich nicht entzündet werden. Hält man ein Stück in die Flamme, so verbrennt oder vielmehr verkohlt es, brennt aber nicht von selbst weiter. Die Rauchentwicklung ist ganz gering, der Geruch des verbrannten Galalith ist dem von angebrannter Milch nicht unähnlich, was in Rücksicht auf die Herstellung aus Kuhmilch ja ganz erklärlich ist.

Als Massenartikel zur Verarbeitung auf automatischen Drehbänken kommt Galalith vor allem für die Herstellung von Perlen in Frage wegen der schönen leuchtenden Farben, in der Hauptsache Hell- und Dunkel-Koralle, Bernstein- und Jet-Imitation. Die Politur der Perlen wird im Trommelfaß erzeugt, wie weiter oben beschrieben, und stellt sich deshalb sehr billig.

Uebrigens kann Galalith, auch in fertigen Stücken, noch geätzt werden. Hierzu verwendet man am besten rauchende Schwefelsäure; die Stücke werden vor dem Aetzen fein geschliffen, aber nicht poliert. In einer Schale macht man Wachs oder Ceresin flüssig und trägt es mittels eines passend zugeschliffenen Stäbchens auf die Stellen auf, die später von der Säure nicht weggefressen werden sollen (auf polierten Stükken würde das flüssige Wachs nicht genügend fest haften). Die so vorbereiteten Stücke werden nun in die rauchende Schwefelsäure gelegt und mit Glas- oder Porzellanscheiben beschwert, da sie sonst wegen des hohen spezifischen Gewichtes der Säure nicht untersinken würden. Je nach der gewünschten Tiefe der Aetzung läßt man die Stücke 1—3 Stunden und länger in der Säure. Als Anhalt diene, daß die Aetzung in 2—3 Stunden etwa $^1/_2$ mm tief ist. Nach Beendigung des Aetzens werden die Stücke herausgenommen (am besten mit einer Holzzange), in reines Wasser gelegt und gut ausgewaschen (1 Stunde lang unter häufigem Wasserwechsel). Um die Säure ganz zu neutralisieren, kann man dem letzten Waschwasser etwas Salmiakgeist hinzufügen. Von den ausgewaschenen Stücken entfernt man nun das Wachs und läßt sie gut trocknen, wozu 1—2 Tage erforderlich sind. Dann erst werden die Stücke poliert.

Die rauchende Schwefelsäure darf nur in Gefäßen aus Glas oder Porzellan aufbewahrt werden, weil fast alle anderen Materialien zerfressen werden. Wasser darf niemals in die Säure gegossen werden, da diese sich dann leicht so stark erhitzt, daß sie umherspritzt.

Zum Schlusse meiner Ausführungen möchte ich noch auf die Verwendung des Kunsthornes Marke „Galalith" in der Elektrotechnik zu sprechen kommen. Galalith ist nämlich als elektrisches Isoliermaterial zu betrachten und kann in vielen Fällen als Ersatz des teuren Hartgummi dienen. Es werden z. B. Isolierrollen für die Verlegung elektrischer Leitungen, Schaltergriffe, Druckknöpfe, Taster, Steckkontakte, Unterlagen, Stöpsel u. dgl. schon vielfach daraus gefertigt. Die schönen Farben, die dem Galalith gegeben werden können, kommen auch bei dieser Verwendung voll zur Geltung und lassen es besonders für besser ausgestattete elektrische Apparate geeignet erscheinen. Ob Galalith auch als Isoliermittel in der eigentlichen Starkstromtechnik Eingang finden wird, muß die Zukunft lehren. Für Interessenten seien hier einige diesbezügliche Versuche mitgeteilt, die Herr Direktor Håkansson, Pankow-Berlin, liebenswürdigerweise auf meinen Wunsch ausgeführt hat.

Untersucht wurden Platten von 200 × 200 mm Fläche und 5 mm Dicke in den Farben blond bezw. weiß und schwarz. Die Durchschlagsfestigkeit, das wichtigste Kriterium eines elektrischen Isolierstoffes, erwies sich bei den trockenen Platten als recht gut; die weißen Platten wurden bei 32000 Volt Spannung, die schwarzen bei 40000 Volt durchschlagen. Von einem guten Isoliermaterial verlangt man jedoch ferner, daß es nicht hygroskopisch ist. In dieser Beziehung zeigte sich das Kunsthorn Marke „Galalith" weniger günstig. Die Probeplatten hatten nach 24stündigem Liegen im Wasser eine Gewichtszunahme von 22,5 % erfahren, nach 5tägigem Liegen 31—32 % und nach 6wöchigem Liegen im Wasser 31—32 %. Das sind recht beträchtliche Werte im Vergleich zu anderen, als vorzüglich anerkannten Isolierstoffen (Porzellan nimmt z. B. überhaupt kein Wasser auf). Auch die Durchschlagsfestigkeit des im Wasser gelegenen

Galalith ist merklich geringer. So wurde z. B. bei früher angestellten Versuchen eine Platte, die in trokkenem Zustande erst bei 22 500 Volt nach 2 Minuten durchschlagen wurde, nach 24stündigem Liegen im Wasser schon von 13 500 Volt nach 15 Sekunden durchschlagen. In trocknen Räumen und für die üblichen Gebrauchsspannungen von 110 und 220 Volt kann jedoch Galalith als Isoliermaterial ohne Bedenken verwendet werden.

Auch in mechanischer Beziehung genügt Kunsthorn, Marke Galalith, normalen Ansprüchen; die Zugfestigkeit betrug bei den Versuchsplatten 820 bis 1050 kg pro qcm, die Druckfestigkeit 1100—1300 kg pro qcm.

Interessant ist der Einfluß der Temperatur auf die Biegungsfestigkeit. Diese betrug

bei 16° C	. . . .	1015 kg pro qcm
„ 60° C	. . . .	900 „ „ „
„ 80° C	. . . .	805 „ „ „
„ 100° C	. . . .	730 „ „ „

Wie sich das Kunsthorn in der Praxis bei stärkerer elektrischer Beanspruchung, als es bei Schaltergriffen und Leitungsrollen der Fall ist, bewährt, bleibt, wie gesagt, abzuwarten. Bei Steckdosen und den zugehörigen Steckkontakten hat es bereits als ausgesprochenes Isoliermaterial zu dienen, diese Artikel wären als Massenware auch ein lohnendes Absatzgebiet. Allerdings herrscht hier starke Konkurrenz durch die sehr billigen Steckkontakte aus Porzellan, Tenacit und anderen künstlichen Isolierstoffen.

Auf weitere Verwendungsgebiete des Galalith, z. B. in der photographischen Industrie, hoffe ich, in einem späteren Aufsatze eingehen zu können.

Die neuen Fabrikbauten der Delmenhorster Linoleumfabrik, Ankermarke, Delmenhorst.

Von Architekt Stoffregen B. D. A. in Bremen.

Um für die Industrie die richtigen Bauten aufführen zu können, ist es notwendig, sich über das Wesen der ersten klar zu werden. Was verlangt die Industrie? Aus dem Prinzip der richtigen Sparsamkeit gewonnene Sachlichkeit und darum Einfachheit, Klarheit im Ausdruck und der Konstruktion, keine Einzwängung in Hergebrachtes, sondern dauernder Fortschritt. Aufgabe der Architekten ist es, diesen Eigenschaften auch im Bauen gerecht zu werden, nichts zu bauen, was diesem zuwiderläuft, strenge Zucht zu üben in der Wahl der Ausdrucksmittel und der Form, erst dann werden Bauwerke erstehen, die als Denkmäler der Industrie anzusprechen sind, eine bessere Verkörperung der Industrie als in ihren eigenen Bauten kann es nicht geben. Diese Bauten eignen sich z. B. ganz besonders zur Erreichung monumentaler Werte und sollte dieses immer beachtet und angestrebt werden, es liegt darin erzieherische Kraft, denn Industriebau ist das Elementargebiet unseres Architekturschaffens und zwar in ganz modernem Sinne.

Der Bau eines Hauses hat zu beginnen mit der Ueberlegung, was ist seine Funktion und wie kann ich diese auf die einfachste und klarste Art gestalten. Dieses Gestalten muß im Grundriß schon scharf zum Ausdruck kommen, ist dieser doch das Fundament des Hauses im wörtlichen wie im bildlichen Sinne; aus ihm heraus ist zu gliedern und zu teilen, hat die Konstruktion einzusetzen mit klarer Ueberlegung wieder, wo nötig und wo nicht und immer nach einfachsten Grundsätzen, jedes Zuviel streng zu vermeiden — in diesem energischen, straffen Wollen zur Sachlichkeit liegt die Selbsterziehung des Architekten, die Schule, aus der keine Zufälligkeiten, keine Kulissenarchitekturen hervorgehen, sondern die Lust zu immer neuem Kunstschaffen, welches das klare Warum — Weshalb — Wozu vor Augen hat. Und das ist wichtig für unsere Zeit immer wieder zu konstatieren, damit dieses Kleben an historischen Stilüberlieferungen aufhört und nicht immer wieder ersteht; diese Zeiten mit ihren Gebräuchen, Sitten, Menschen sind unwiderruflich vorbei und ihnen nachahmen kann nur ein Surrogat in der Kunst sein, weil das notwendige fehlt, das wirkliche Erleben der Zeit; hierunter leidet eben das Können, wie auch zu beachten ist, daß die Schöpfungen der historischen Treue meist doch recht mäßig ausfallen. Leider sind auch am Industriebau die historischen Stilarten versucht worden und werden es sogar noch immer; wollen wir hoffen, daß die Industriekreise einsehen, daß dieses nicht zu ihnen gehört und es darum ablehnen, um das Aufhören zu beschleunigen — obgleich Irrungen mit der Zeit von selbst untergehen.

Wie solche Anschauungen auch schon in Industriekreisen gewürdigt werden, dafür können die neuerstandenen Bauten der Linoleumfabrik Ankermarke-Delmenhorst Belege sein. Die meisten größeren Industriewerke haben ihre eigenen technischen Büros, aus denen leider die vielen schematischen Schöpfungen des Fabrikbaues zum großen Teil hervorgegangen sind; so war es auch hier und dies sollte für die Zukunft vermieden werden. Die Fabrik sollte um zwei Oxydierhäuser mit Oelpumpenhaus, einem großen Doppeltrockenhause und einem großen Lagerschuppen vergrößert werden. Die Verwendungsart der Gebäude liegt schon im Namen; Aufgabe des Architekten ist es, aus den Funktionseigenschaften den Bauten ihren klaren Ausdruck zu geben.

Beim Oxydierhaus war ein großer Raum mit wenig Licht zum Aufhängen der Nesselplanen, daran anschließend Heizungs- und Materialraum zu schaffen. Die Größe dieser Häuser hat sich aus der Praxis ergeben. Von statischen Verstärkungen der Außenwände ist abgesehen da unnötig; die Spannweite des Raumes von 8,50 m bietet auch keine Konstruktionsschwierigkeiten und so entstand rein aus dem Bedingten unter

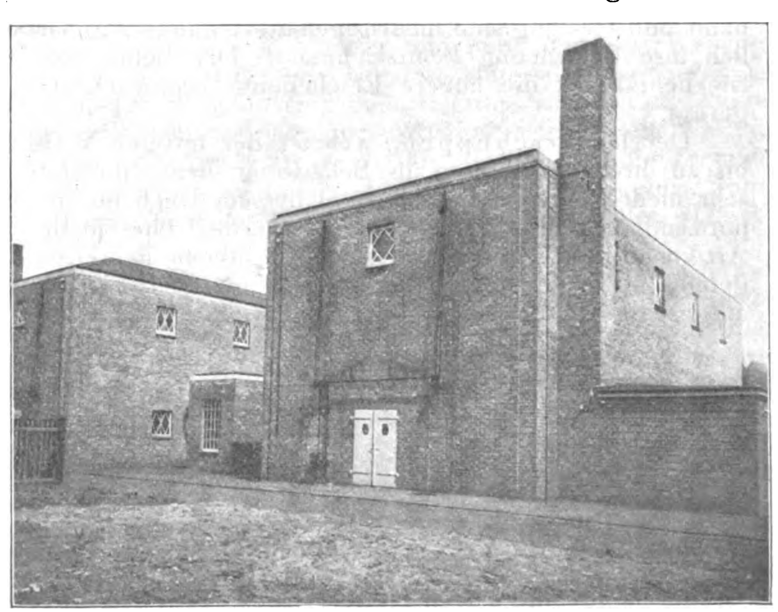


Fig. 1. Delmenhorster Linoleumfabrik, Oxydierhäuser.

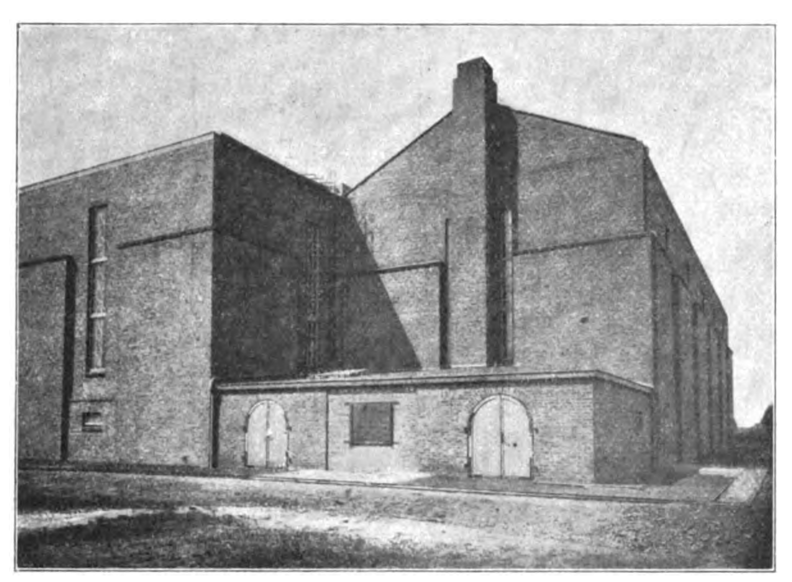


Fig. 2. Delmenhorster Linoleumfabrik, Trockenhäuser.

strenger Vermeidung des Unnötigen der Ausdruck für diese Häuser, welche alle wie die folgenden in Backsteinrohbau errichtet sind, die Dächer in Pappe gedeckt und flach — die Dachrinnen hier massiv ausgeführt, gleich auf die Mauer gesetzt und ohne Ueberstand, weil einfacher und billiger und hier auch praktischer.

Das Doppeltrockenhaus hat die Funktion Stapelraum für hängende oder liegende Linoleumbahnen zum Trocknen zu sein. An Fensteröffnungen wird nur das Notwendigste verlangt, um den Stapelraum angemessen zu belichten, ein Zuviel zu vermeiden, zugleich aber zu benutzen als Ventilation, welche aber zur Hauptsache durch das Dach stattfindet. Heizung spielt beim Trockenprozeß eine große Rolle. Längs dem Gebäude ist noch eine Beschneidebahn angegliedert.

Die Seitenwände des Trockenhauses erreichen eine Größe von 40 m Länge und 11 m Höhe, erfordern dadurch statische Verstärkungen, welche in der Weise am wirksamsten für die Wand erreicht wurden, daß die Achsenteilungen in ihren Breiten teils nach innen, teils nach außen vorspringend mächtige Strebepfeiler ergeben, welche dem Auge die statische Sicherheit in monumentaler Art darstellen — zugleich ist durch das nichtbenötigte Hochführen der Pfeiler bis zur Traufe, auch eine wirksame horizontale Teilung in den Fronten erreicht worden; durch die oben zurückgetretene Wand, welche auf den Innenpfeilern steht, erhalten die Außenpfeiler erhöhte Wucht. Die Nebenräume wie Beschneidebahn und Heizung sind niedrig gehalten, dadurch äußerlich ihre Beiordnung kennzeichnend. Der Schornstein ist ebenfalls in die äußere Erscheinung organisch eingefügt.

Der Lagerschuppen, welcher der fertigen Ware bis zu ihrer Versendung als Behausung dient, und nur sehr niedrig zu sein braucht, und dessem Dach nur die notwendige Schräge zu geben ist, wurde früher in der Art konstruiert, daß die ganze Schuppenfläche in Achsen geteilt, in jeder Achsenteilung eine gußeiserne Säule aufgestellt wurde, so gleichen diese Räume Säulenwäldern, was der Uebersichtlichkeit und dem Gebrauch jedenfalls nicht zum Vorteil gereichte.

Die neue Konstruktion zeigt zwei seitliche Stützreihen als Träger des einfachen, eisernen Dachbinders, Hauptbelichtung in das Dach gelegt. Zur Materialersparnis die 38 cm str. Ringwände aufgelöst in breite Pfeilerteilung mit nur 30 cm str. Zwischenfeldern, hierdurch auch sichtbar die Gliederung der Wand erzeugt. Dem Schuppen angegliedert ist wieder Heizung, diese in ihren Größenverhältnissen im Aeußern klar als Trabant gekennzeichnet. Durch solch rein sachliches und der Zweckmäßigkeit entsprechendes Verfahren bei Errichtung von Fabrikgebäuden ergeben sich die sichtbaren Unterschiede der einzelnen Gebäude, während bei den alten Gebäuden ein Oxydierhaus für ein Fabrikationsgebäude oder auch Trockenhaus und umgekehrt gelten konnte.

Fabriken, welche viele Bauwerke gleicher Art aufzuführen haben, sollten nach guten Typen streben, denn darin liegt das interessant Abwechselnde, Harmonische und Uebersichtliche solcher Fabrikanlagen. Bezüglich der Baumaterialien ist in der letzten Zeit viel Neues und Brauchbares auf den Markt gebracht worden und ist der neuschaffende Architekt auch hier verpflichtet, fortschrittlich vorzugehen und hat diese für seine Formensprache einzureihen. Wie solche Materialien ästhetisch zu verwenden sind, das ist dem Einzelnen überlassen und daß die Dachpappe — um eins herauszugreifen — ästhetisch befriedigen kann, wird hoffentlich nicht mehr in Zweifel gezogen.

Bei Fabrikbauten sollte auch der Backsteinrohbau als der Zweckentsprechendste gepflegt werden.

Bezüglich der Kostenfrage bei Errichtung dieser Industriebauten wurde diese durch das Honorar nicht mehr belastet, es kamen die neuen Gebäude alles in allem nicht teurer zu stehen, als die gedankenlosen alten; einen Vergleich halten die letzten aber nicht mehr aus.

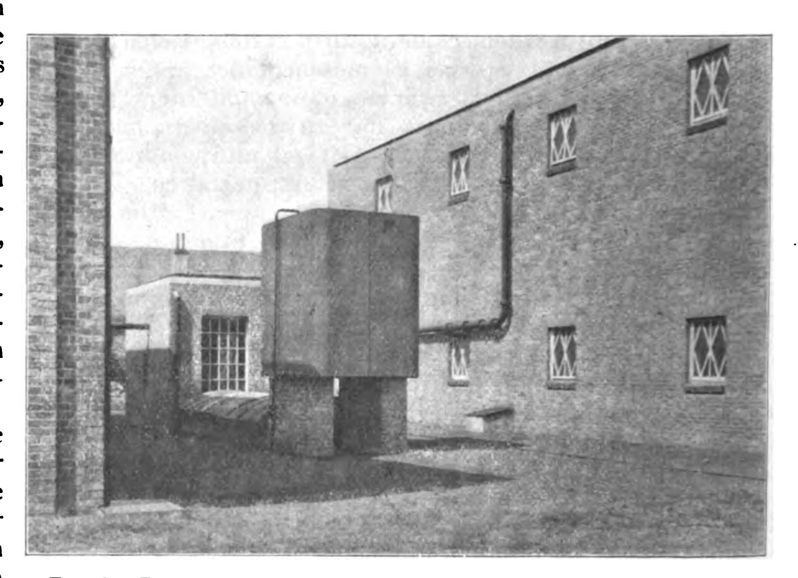


Fig. 3. Delmenhorster Linoleumfabrik, Oelpumpenhaus zwischen den Oxydierhäusern.

Die Herstellung von Leim und Gelatine.

Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Halen.

Mit 8 Figuren.

Die folgenden Verfahren betreffen die Gewinnung von Leim aus mineral- oder chromgarem Leder.

So bereitet die Chemische Düngerfabrik Vogtmann & Co. G. m. b. H. in Hilchenbach i. W. derartige Lederabfälle zur Leimbereitung dadurch vor, daß sie diese durch verdünnte Schwefelsäure entgerbt (D. R.-Patent Nr. 155444, österreich. Patent Nr. 27065, britisches Patent Nr. 22738/1902, französisches



Patent Nr. 325365, amerikanisches Patent Nr. 738709). 10 Tage lang läßt man die Abfälle zu diesem Zwecke in 40%iger Schwefelsäure liegen, wäscht sie alsdann und neutralisiert die noch vorhandene Säure mit einem beliebigen Alkali (Kalkmilch). Dann wird wieder gewaschen und nochmals mit Säure zur Entfernung des Alkalis behandelt.

Das gleiche Ziel strebt A. R. Weiß jun. in Hilchenbach i. W. dadurch an, daß er mineral-(chrom-) gare Lederabfälle erst mit einem Alkali- oder Erdalkali (Aetzkalk) oder mit einem Gemisch beider und dann mit Salz-, Fluß- oder schwefliger Säure oder einem Gemisch dieser Säuren behandelt und dadurch entgerbt (D. R.-Patent Nr. 158732, österreichisches Patent Nr. 21258, britisches Patent Nr. 21379/1903, französisches Patent Nr. 335996, amerikanisches Patent Nr. 837016.)

Ohne Säure anzuwenden geht die Firma F. W. Weiß D[nls] Sohn m. b. H. in Hilchenbach i. W. in der Weise vor, daß sie das mineralgare Leder bei Temperaturen bis zu 45° mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden behandelt und alsdann nach dem Auswaschen mit Wasser in üblicher Weise zu Leim versiedet (D. R.-Patent Nr. 202510, amerikanisches Patent Nr. 882481, britisches Patent Nr. 19019/1907, französisches Patent Nr. 382050). Die Ausbeute an Leim wird hiebei noch gesteigert, wenn der Entleimungsprozeß unter Zusatz von Alkali- oder Erdalkalisalzen (Kalziummonophosphat, saurer schwefelsaurer Kalk) bei 125° durchgeführt wird. Später fand die genannte Firma, daß man die Entgerbung steigern kann, wenn man die Behandlung der Abfälle mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyd bei 120° vornimmt (D. R.-Patent Nr. 202511).

Sodann behandelte C. Stiepel in Hannover das chromgare Leder zuerst mit Alkalikarbonat und nach dem Auswaschen mit einer (verdünnten) Säure, wodurch eine glatte Entgerbung des Leders herbeigeführt wird (D. R.-Patent Nr. 235592, österreichisches Patent Nr. 48538). Weiterhin fand der zuletzt genannte Erfinder, daß die Chromverbindungen des chromgegerbten Leders sich bei hohen Temperaturen (bis zu 100°) in schwach angesäuertem Wasser lösen. Dasselbe Ziel erreicht man mit kaltem aber ungesäuertem Wasser, dem wasserlösliche Salze der Erdalkalien zugesetzt worden sind (D. R.-Patent Nr. 242246, britisches Patent Nr. 3437/1910).

C. Sadlon in Nagyszombat (Ungarn) endlich läßt die zu verarbeitenden Abfälle mehrere Tage lang zwecks Erzielung einer strukturlosen teigartigen Masse mit einer ausreichenden Menge einer Aetzalkalilösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, worauf er das Aetzalkali mit einer beliebigen Säure abstumpft. Es resultiert hierbei ein Leimgut aus dem chromgaren Leder, das sich schon durch gelindes Erwärmen in Leim überführen läßt (D. R.-Patent Nr. 237752, österreichisches Patent Nr. 49327).

Im folgenden seien die Erfindungen erläutert, die sich auf die Verbesserung der bei der Leimgewinnung verwendeten Apparate beziehen.

So hat Abraham Zwillinger in Wien einen Gallerterzeugungsapparat konstruiert, bei dem dieser mit einem, zwei oder mehreren Dämpfern, einem Dampfzylinder und letzterer mit einem Kompressor kombiniert ist. Die Dämpfer fassen z. B. je 1800 kg Knochen, werden zu $^3/_4$ ihrer Höhe mit dem Gut und schließlich mit Wasser fast gefüllt. Dann läßt man das Wasser ab, bis es klar abläuft und läßt nun Dampf auf die Knochen einwirken. Sobald der letztere unten reichlich abzuströmen beginnt, fließt das Wasser weißlich mit etwas gelöster schmutziger Gallerte ab. Dann wird bis zu 2,8 Atm. ($1^1/_2$ Stunde lang) gedämpft und von $^1/_4$ zu $^1/_4$ Stunde Gallerte aus den Dämpfern abgelassen. Währenddessen wird (1200 l) Wasser zum Sieden gebracht und alsdann die Knochen damit mazeriert unter Einpressen komprimierter Luft in den Dämpfer. Die sich ergebende Gallerte wird im Vakuum konzentriert. Die einzelnen Phasen werden in den einzelnen Dämpfern wiederholt durchgeführt (D. R.-Patent Nr. 9618).

Zum Entfetten von Leimgut und Knochen und zur Leimgewinnung dient der Apparat von E. v. Poeppinghausen in Heiligensee b. Berlin. In diesem wird das durch Benzin entfettete Material unter fortgesetzter äußerer Erwärmung zunächst direkt mit trockenem gespannten Dampf behandelt und dann mit wenig heißem Wasser ausgezogen.

Der mit Dampfmantel B (vergl. Fig. 1) ausgestattete schmiedeeiserne Behälter A kann einem Dampfdruck von 6 Atm. widerstehen und besitzt eine drehbare Siebtrommel C auf der hohlen durchlochten Welle D. Der Apparat dreht sich um Zapfen und Zapfenlager, in welch letzterem die von einer Dampfmaschine angetriebene Welle läuft. Auf letzterer sitzt ein Einrücker. Der ganze Apparat

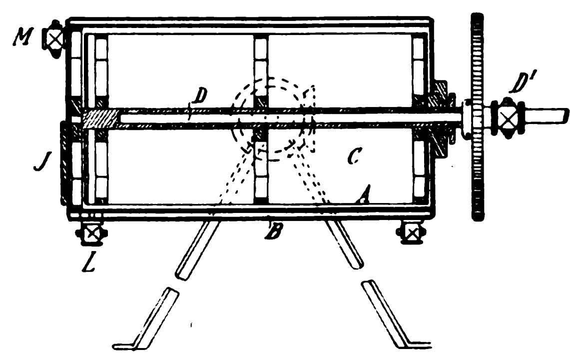


Fig. 1. (D. R.-P. 16810.)

dreht sich so, daß das Mannloch J bald oben, bald unten ist. Durch J wird C mit möglichst zerkleinerten Knochen beschickt, dann J geschlossen und der Apparat in die dargestellte Lage gebracht. Durch die gelochte Welle D mit Hahn D^1 wird Benzin eingefüllt und dann die Welle D mit dem oberen Teil eines Destillationsapparates verbunden. Während des Drehens wird das mit Schmutz und Fett angereicherte Benzin durch Hahn L nach dem Boden des Destillationsapparates gelassen, dort verdampft und strömt als Dampf wieder durch D ein und wird durch das in dem Mantel B fließende Wasser verdichtet. Schließlich wird alles Benzin in den Destillationsapparat und Dampf von etwa 3 Atm. Spannung in den Mantel B gelassen. Die Knochen werden nun so lange erwärmt, bis sie trocken geworden sind. Dann wird der Hahn M geschlossen und nun Dampf von höherer Spannung auf die Knochen einwirken gelassen. Ist das Material so gehörig gelockert, also die Leimgallerte zum Lösen mit Wasser vorbereitet, spritzt man Wasser in den Behälter und erwärmt dieses auf etwa 100°. Dabei wird die Trommel langsam gedreht. Die Gallerte wird dann gelöst, abgelassen und auf Tafelleim weiter verarbeitet (D. R.-Patent Nr. 16810).

Dem gleichen Zwecke dient der Apparat von Hans Neumeyer in Nürnberg (D. R.-Patent Nr. 26882). Bei diesem ist der Extraktor A (vergl. Fig. 2) mit einer Oeffnung a zum Einfüllen der Knochen und mit einer Oeffnung a^1 zum Entleeren des Gefäßes ausgestattet. Er besitzt Mano- und Vakuummeter, einen Siebboden h, ein Rohr z zum Abtreiben der Leimlösung nach dem Kühlgefäß und ein Rohr z^1 zum Ablassen des Schmutzwassers. Ferner ist eine Doppelwand A^1 mit Rohr l zur Dampfzuführung und Rohr b^1 zum Ablassen des Kondenswassers vorgesehen. Rohr g verbindet A mit dem Reservoir D, Rohr u führt aus A nach dem Fettbehälter E und Rohr d verbindet A mit dem Kondensator B.

Durch l wird dem Extraktor A Dampf mittelst der Brause l^1 zugeführt. Durch Rohr d steht der Strahlapparat m mit A und B in Verbindung, während der Injektor m^1 sowohl mit dem Raum unter dem Siebboden als auch mittelst der Brause l^2 mit dem oberen Teil von A verbunden ist. B besitzt eine Doppelwand B^1 und Schlangenrohr B^2. Rohr c führt kaltes Wasser nach B und B^1, das in erwärmtem Zustande durch Rohr c^1 abfließt. Das Reservoir D steht durch Rohr r^2 (mit Beobachtungsglasrohr r^3 für die Kondensation) mit B und durch die Rohre r und r^1 mit dem Rückkühler D^1 in Verbindung. Es besitzt ferner Einfüllöffnung f, Glasrohr t und Wasserablaßrohr s. E besitzt die Brause w, durch die die Lösemittelreste durch das Rohr y in Dampfform nach B abgetrieben werden. x, x^1, x^2 und x^3 sind Ablaßhähne und v ein Glasrohr an dem Fettbehälter. Ist der mit Knochen gefüllte Behälter hermetisch geschlossen, wird durch m ein Vakuum in A und B erzeugt, wodurch das Lösungsmittel (Benzin usw.) rapide von D nach A angesaugt wird. Durch Dampf innerhalb der Doppelwände A^1 wird A erwärmt und das Lösungsmittel verdampft. Nach Erreichung des gewünschten Druckes unterbricht

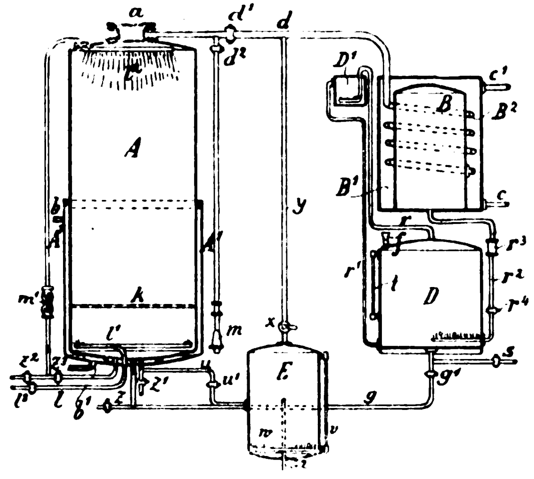


Fig. 2. (D. R.-P. 26882.)

man die Dampfzuführung nach der Doppelwand des Extraktors. In B wird die Kondensation eingeleitet und das wieder kondensierte Lösungsmittel gelangt nach D zurück. Der Rest wird mittelst der Dampfbrause l^1 nach dem Kondensator B abgetrieben. Die in A gewonnenen Fette gelangen nach E und werden dort in bekannter Weise gereinigt. Nach dem Entfetten wird so lange erwärmtes Wasser über die Knochen gegeben bis das bei Z^1 abfließende Wasser rein genug erscheint. Hierauf wird eine gewisse Menge Säure (Salzsäure, Oxalsäure) als Mazerationsmittel auf die Knochen fließen gelassen. Ist die Letztere beendigt, so schließt man Hahn Z^3, erhöht den Dampfdruck in A auf 3 Atm. Nach einiger Zeit wird durch m^1 und l^3 etwas heißes Wasser auf die Knochen geleitet. Nach einiger Zeit erhält man eine schöne klare Leimlösung, die rasch gelatiniert.

Weiterhin lernen wir aus der Patentschrift Nr. 32955 (Wilhelm Büttner in Grummersbach) einen Extraktionsapparat für Knochen mit Einrichtung kennen, die gestattet, die Knochen im Apparat zu trocknen und die Leimlösung einzudicken. Der Apparat besteht aus dem durch zwei konzentrische Zylinder C und D (vgl. Fig. 3) gebildeten Dampfraum k und einem System von Heizrohren l, l, l..., die an ihren beiden Enden in k einmündend mit diesem eine ununterbrochene Dampfleitung darstellen und zur vollkommenen Erhitzung der zu entfettenden Knochen dient. Die Räume A, o, o^1 und o^2 stehen mit dem drei- oder mehrteiligen Lösemittelbehälter B durch die Hähne g, d, d^1, g durch

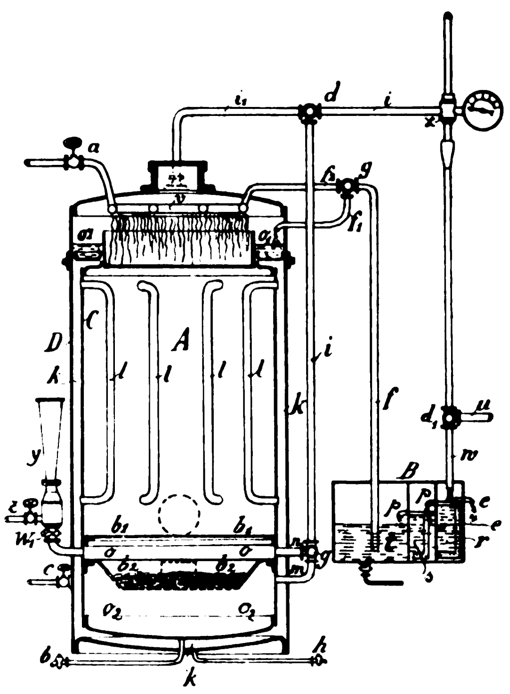


Fig. 3. (D. R.-P. 32955.)

Rohr m, n, i, i^1, f, f^1, f^2, w und den Wasserstrahlkondensator x in Verbindung. Ferner ist o mit dem Dampfstrahlventilator y durch Hahn und Rohr w^1 verbunden. In diesem Apparat werden die Knochen vor der Entfettung und dem Entleimen getrocknet, ferner wird der erhaltene Leim darin filtriert und eingedickt unter gleichzeitigem Trocknen der Materialien im Extraktor, indem in letzterem warme Luft erzeugt und die feuchte Luft unter Vakuum daraus abgesaugt wird.

Neuesten Datums ist die Vorrichtung zur Gewinnung von Leim aus Knochen von Ernst Dorenburg in Magdeburg (D. R.-Patent Nr. 239676). Bei dieser ist die Leitung zum Ueberziehen der Leimbrühe aus einem Kessel in den anderen bezw. zum Leimkocher durch das Innere des Kessels hindurchgeführt, so daß die Absperrorgane für diese Leitung am oberen Kessel-

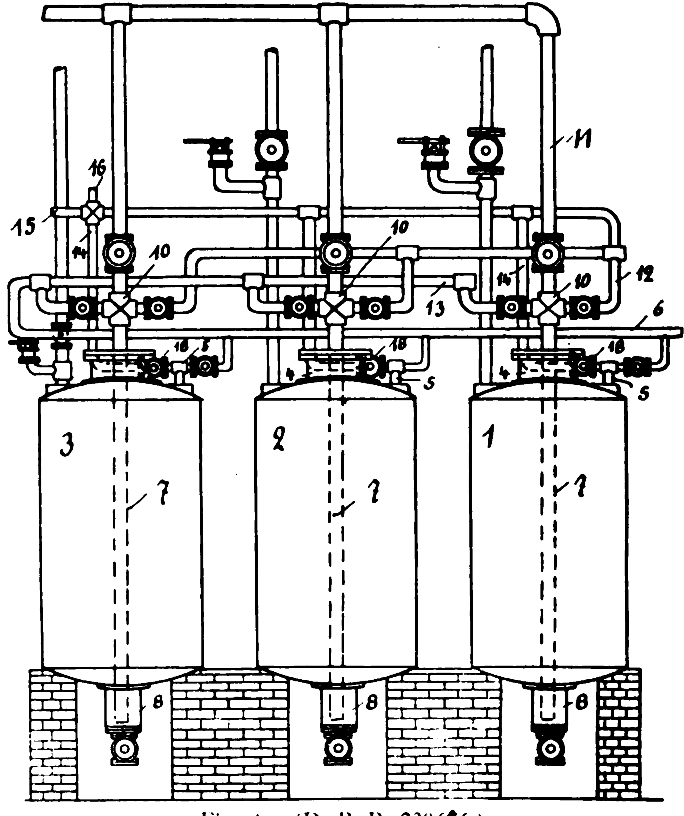


Fig. 4. (D. R.-P. 239676.)

ende angebracht werden können. Hierbei kann durch Anordnung entsprechender Anschlüsse die Ueberziehleitung gleichzeitig zur unteren Dampfzuführung benutzt werden. Eine Ausführungsform dieses Apparates zeigt Fig. 4. Darnach geht von dem Kreuzstück 10 die durch den Kessel hindurchgeführte Leitung 7, die Leitung 13 zur Dampfzuführung, die Leitung 11 zum Leimkocher und die Ringleitung 12 zum Ueberdrucken in die anderen Apparate der Batterie aus. Hierbei kann die Leitung 12 durch Anordnung von Stutzen 15, 16 gleichzeitig zum Zuführen von heißem und kaltem Wasser benutzt werden. 1, 2, 3 sind die in üblicher Weise ausgestatteten Kessel, 4 und 5 Stutzen zum Einfüllen der Knochen und Anschluß an die Dampfleitung 6. Durch diese Einrichtung werden die Absperrorgane für jeden Kessel an einer Stelle vereinigt und können in einfacher Weise gehandhabt werden. Erst bringt man auf die Knochen unter Oeffnung der Absperrorgane kaltes Wasser und dann nach Ablassen des Wassers Dampf zur Einwirkung. Schließlich gibt man wieder warmes Wasser zu, wodurch die Leimbrühe entsteht.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

Großmann Fritz: „Gummiwaren im Fabriklaboratorium.“ (Chemiker-Ztg. Cöthen, Jahrg. XXXVI., 1912, Nr. 46, S. 417—418 und Nr. 47, S. 446—47.)

Großmann schlägt zur Verbilligung des Laboratoriumbetriebes vor, sich in den chemischen Betriebslaboratorien nicht ganz allgemein des „Universalschlauches“ zu bedienen, sondern für jeden bestimmten Zweck einen bestimmt komponierten Schlauch zu benützen. Verwendet man z. B. einen sogenannten „Laboratoriumsschlauch“, der sowohl gegen Säure, als auch gegen Lauge, Spiritus, Benzin usw. widerstandsfähig, zugleich auch gasdicht ist, so muß man damit rechnen, daß diese Qualität ungefähr drei bis viermal soviel kostet, als ein Spezial-Säureschlauch oder Laugen- oder Gasschlauch usw. Diese Spezialschläuche sind eben deshalb billiger zu liefern, weil bei ihrer Herstellung nur die besonderen Verwendungszwecke berücksichtigt zu werden brauchen. Um eine Verwechslungsgefahr zu vermeiden, könnte man den verschiedenen Gummisorten verschiedene Farben geben. Die Gummiindustrie liefert: Wasserschläuche, Säureschläuche (und zwar sowohl für schwache, wie auch konzentrierte Säuren), Laugen, Oel-, Ammoniak-, Dampf-, Heißwasser-, Spiritus-, Petroleum-, Benzin- und Gasschläuche, besonders geruchlose Schläuche für Wein, Bier usw. Außerdem kommen noch für Sonderzwecke in Betracht: Hochdruck-, Preßluft-, Vakuum-, und hitzebeständige Schläuche. In der Regel dient der Schlauch natürlich als Flüssigkeits- oder Gasleitung. Man kann ihn aber auch als Kühl- oder Heizschlange ausbilden. Durch Verwendung perforierter Schläuche läßt sich die Einführung von Flüssigkeiten, Dämpfen oder Gasen in sehr vielseitiger Weise ermöglichen. Eine besonders praktische Verwendung findet der Schlauch als Saugheber. Eine sehr praktische Einrichtung ist auch der pneumatische Abfüller für Ballons usw. Weiter sind in Fabrikslaboratorien an Gummigegenständen erforderlich: Gummistopfen, Gummikappen, Gasblasen und Gummischwämme. Außerdem ist auch für verschiedene Hartgummigeräte Bedarf, so z. B. für Hartgummihähne, Hartgummitrichter, Röhren, Küvetten und Hartgummipumpen. Sehr angenehm ist eine Gummiplatte auf dem Arbeitstisch, als Untersatz für Gefäße benützt man vorteilhaft Gummi-Karpetten. Die Füsse des Arbeitstisches versieht man mit Gummipuffern. Ein unentbehrliches Ausrüstungsstück für Laboratorien ist der Ausguß aus Hartgummi. Ferner Gummirahmen für Vakuumschränke, Dichtungsstränge aus Gummi für Trockenschränke, Gebläsebälle, Gummimatten, Schutzschalen für die Wagen, Tarierbecher, Löffel und Spatel aus Hartgummi. Neben den eigentlichen Laboratoriumsgegenständen sei auch die sehr praktische Gummikleidung erwähnt, außerdem Gummischürzen, Gummihandschuhe und Gummifingerlinge. Nicht uninteressant sind die Vorschriften der Militärlazarette für die Konservierung von Gummiwaren. Dieselben werden in einem möglichst luftdichten, mit Dichtungsschnüren abgedichteten und mit Zinkblech ausgeschlagenen Schranke aufbewahrt. Am Boden steht ein weites, gegen Umfallen geschütztes Gefäß mit Wasser mit einem Zusatz von Alaun, Bor- oder Karbolsäure. Die Aufbewahrungstemperatur beträgt 15° C. Von Zeit zu Zeit, im Sommer mindestens alle 4, im Winter alle 2 Wochen sind sämtliche Gummisachen zu kneten und zu dehnen. Dr. R. Ditmar.

Cl. Beadle und H. P. Stevens: Ueber den Einfluß mineralischer Stoffe auf die Eigenschaften des Kautschuks. (The India Rubber Journal 1912 S. 79—83, 130.)

I. Der Einfluß fortschreitender Zusätze von Zinkoxyd und Talkum. Es wurden zwei vollkommen gleiche Reihen von Mischungen hergestellt, die auf 100 Teile besten Parakautschuk, 5 Teile Schwefel und zunehmende Mengen Zinkoxyd oder Talkum enthielten. Die Proben wurden drei Stunden bei 2,5 Atmosphären vulkanisiert. Darauf wurde im vulkanisierten Material der Gesamtschwefel und durch achtstündiges Extrahieren mit Azeton der „freie“ Schwefel ermittelt; die Differenz zwischen beiden ergab den gebundenen Schwefel. Nach siebentägiger Lagerung wurden die vulkanisierten Proben mit der Maschine von Schwarz auf ihre physikalischen Eigenschaften hin geprüft. Die Versuche ergaben, daß selbst so geringe Mengen Zinkoxyd wie ½%, einen merklichen Einfluß auf die Eigenschaften des Kautschuks ausüben. Er wird dadurch zäher und setzt einer Streckung größeren Widerstand entgegen als die zinkoxydfreie Mischung. Weitere Zusätze von Zinkoxyd wirken in gleicher Richtung, jedoch in immer geringerem Umfange, bis ein Maximum erreicht ist, jenseits dessen noch größere Zugaben von Zinkoxyd bis auf die bleibende Dehnung ohne praktischen Einfluß bleiben. Die gleiche Erscheinung äußert sich im Gehalt an gebundenem Schwefel. Kleine Mengen Zinkoxyd führen eine Zunahme des Vulkanisationsschwefels herbei (½% = 0,26%). Größere Mengen wirken in gleicher Richtung jedoch in relativ geringerem Umfange (75% weitere 0,13%). Während Zinkoxyd die Qualität des Kautschuks verbesserte, verursacht Talkum als Füllmaterial genau das Gegenteil. Der Gehalt an gebundenem Schwefel steigt zwar ebenfalls mit zunehmenden Talkummengen, jedoch beträgt die Zunahme, die durch ½% Talkum herbeigeführt wird, nur 0,16%, während die gleiche Menge Zinkoxyd eine Vermehrung von 0,26% ergab. Der durchschnittliche Schwefelgehalt der zinkoxydhaltigen Mischung betrug 2,74%, der der talkhaltigen 2,59%, wohingegen die Mischung Para plus Schwefel nur 2,41% gebundenen Schwefel enthielt.

II. Der Einfluß fortschreitender Mengen Magnesia. Für diese Versuche wurde Parakautschuk etwas geringerer Qualität verwendet. Die Mischungen bestanden auch hier aus 100 Teilen Kautschuk, 5 Teilen Schwefel und Zinkoxyd, von welchem letzteren aber kleine Beträge durch Magnesia ersetzt wurden. Der Gesamtgehalt an mineralischen Bestandteilen blieb derselbe. Auch hier zeigte es sich, daß kleine Beträge eine merkliche Verbesserung der Qualität herbeiführten. Größere Mengen wirkten in gleicher Richtung jedoch in immer geringerem Maße. Ebenso konnte eine Vermehrung der Menge des gebundenen Schwefels festgestellt werden.

W. J. Britland und H. E. Potts: Ceresinwachs in Kautschukmischungen. (The India Rubber Journal 1912, S. 333—337.)

Ceresin wird dem Kautschuk zugesetzt, um den Mischprozeß zu erleichtern und eine Verringerung der Mikroporosität des Gummi herbeizuführen. In einer früheren Veröffentlichung stellten Hinrichsen und Kindscher (Chem. Ztg. 1910 **34** S. 230) fest, daß durch den Ceresinzusatz die Menge der azetonlöslichen Bestandteile des Kautschuks vergrößert werden konnte. Die Verfasser verfertigten Mischungen von Fine Hard Para und hochwertigem Heveaplantagenkautschuk mit und ohne Ceresinzusatz (3%) und analysierten diese sorgfältig. Sie fanden, daß der Betrag der azetonlöslichen Bestandteile des Kautschuks durch den Ceresingehalt in keiner Weise beeinflußt wurde. Gleiche Ergebnisse ergaben Versuche mit Mischungen, die drei Monate gelagert hatten. Daraufhin unterzogen die Verfasser die von A. Martens (Chem. Ztg. 1909 S. 184) bekanntgegebene Form der Bestimmung des Ceresingehaltes von Kabelmischungen einer eingehenden Prüfung. Sie unterwarfen abgewogene Mengen Ceresin diesem Verfahren und ermittelten, daß die Methode zu niedrige Werte lieferte, wodurch die aus der Differenz berechnete Menge der Harze zu hoch ausfällt. Hierauf hat aber bereits F. W. Hinrichsen in „Der Kautschuk und seine Prüfung“ hingewiesen.

F. Frank: Ueber Ballonstoffe und einiges über zerstörende Ursachen des Kautschuks derselben und über Schutzfärbungen. (Gummiztg. **26** S. 801—802 [1912].)

Die Bildung von Schwefelsäure bezw. schwefelsauren Salzen beim Vulkanisationsprozesse der Kautschukmischungen ist bekannt (Gummiztg. **25** S. 710 [1917]). Die so gebildeten Verbindungen brauchen aber nicht schädlich oder auch nur nachteilig für den Kautschuk zu sein. Anders ist es, wenn die Bildung nachträglich eintritt, in einem Zeitpunkte, in dem keine Reaktion zwischen Metalloxyd etc. und Schwefel eintritt, die zu indifferenten schwefelsauren Salzen führt. Dies kann geschehen, wenn die Gummidecke eines Ballons bei der Verarbeitung oder Lagerung in intensive Berührung mit Kupfer oder Kupferlegierungen kommt, da diese schon in allerkleinsten Mengen als Kontaktsubstanz wirken und die Bildung von Schwefelsäure aus dem Schwefel der Mischung und dem Sauerstoff der Luft verursachen. Auch Eisenteilchen können die Veranlassung zum Brüchigwerden der Hüllendecke geben. Ein Eisensplitterchen wird durch die Reaktionsvorgänge in Salz übergeführt und bildet einen rotbraunen Fleck, der hart wird; hierbei ist an der Zersetzungsstelle

stets freie Schwefelsäure nachweisbar. In einem Falle konnte die nachteilige Wirkung von Magnesiumchlorid beobachtet werden, das durch einen Arbeitsfehler gebildet war. Auch die große Oberfläche, die die Ballonhülle dem Angriff der Luft bei Gegenwart von Licht bietet, kann zur Bildung von Schwefelsäure führen. Endlich können Substanzen, die von der Vorbearbeitung der verwendeten Faserstoffe zurückgeblieben sind, schädlich wirken. Indifferentes Gelb als Schutzfärbung kann den Kautschuk schützen. In gleicher Richtung würde Weiß wirken. Ebenso würde ein für Kautschuk indifferenter Metallüberzug für die Leistungsfähigkeit des Ballons von erheblicher Wichtigkeit sein.

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Versuche über die Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide **10** S. 146—148 [1912].)

Beim Studium der Vorgänge der Kaltvulkanisation zeigte es sich, daß das entstehende Produkt von der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$) stets etwas zu viel Schwefel enthielt. Es lag die Annahme nahe, daß es sich um Adsorptionserscheinungen handelte. Um den überschüssigen Schwefel herauszunehmen, behandelten die Verfasser die Verbindung mit alkoholischer Natronlauge und metallischem Kupfer. Hierdurch sank der Schwefelgehalt mehr und mehr, bis ein Produkt erhalten wurde, das überhaupt keinen Schwefel mehr enthielt. Die Verfasser versuchten nun das gleiche bei heißvulkanisiertem Material. Gemahlene Gummifäden, die 3,55 % gebundenen Schwefel enthielten, wurden im kupfernen Autoklaven mit Benzol und alkoholischer Natronlauge wechselnder Konzentration in Gegenwart eines Stückes Zink erhitzt. Auf diese Weise gelang es bis ca. 1½ % des an Kautschuk gebundenen Schwefels zu entfernen.

K. Gröter: Kautschukaufbereitung durch Rauch. (Gummizeitung **26** S. 902 [1912].)

Der Rauch, der in den Wäldern Brasiliens zur Koagulation des Kautschukmilchsaftes Verwendung findet, enthält nach den Erfahrungen von Trillat und anderen Forschern neben Kreosot Formaldehyd. Diese letzte Verbindung konnte der Verfasser in geräucherten Plantagengummi-Sheets unzweifelhaft nachweisen, so daß es sicher sein dürfte, daß die Konservierung wenigstens teilweise auf der Wirksamkeit des Formaldehyd beruht.

G. Flamant: Studien an Latex aus dem französischen Kongogebiet und ein Beitrag für eine allgemeine Kautschukkoagulationsmethode. (Le Caoutchouc et la Guttapercha S. **9** 5939 bis 5941 [1912].)

Die Latices von Funtumia elastica und Landolphia ovariensis wurden einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Durch Verdünnen des Latex mit Wasser und Zentrifugieren dieser Lösung gelang es, den Kautschuk vom Serum zu trennen. Aus dem Serum isolierte der Verfasser zwei Eiweißstoffe, die sich bezüglich ihrer Fällbarkeit wesentlich von einander unterschieden. Aus seinen Untersuchungen zieht der Verfasser folgende Schlüsse: 1 Fein verteilter Kautschuk liefert in Gegenwart kolloidaler Lösungen leicht Emulsionen; 2. die im Latex vorhandenen Eiweißstoffe verursachen den physikalischen Zustand desselben; 3. durch eingehende Untersuchung der Eigenschaften der Eiweißstoffe und ihrer Fällungsmittel gelangt man immer zu einer schnellen und vollkommenen Koagulationsmethode des Kautschuks unter Zuhilfenahme der gleichen Reagentien; 4. eine Kautschukmilch neigt um so leichter zur freiwilligen Koagulation, je weniger Eiweißstoffe sie enthält.

Eigentümlichkeiten des Latex. (India Rubber Journal 1912 S. 502—503.)

W. H. Dunstan: Kautschuk und Guttapercha. (Imperial-Institute, Selected Reports from the scientific and technical Department Nr. 82 S. 263—447.)

Der umfangreiche Bericht enthält Beschreibungen und Analysen zahlreicher Kautschukproben verschiedenster botanischer und geographischer Herkunft.

R. Willstädter und E. Waser: Ueber Cyclooctatetraen. (Gummiztg. **26** S. 799—800 [1912]; Ber. der Deutsch. chem. Gesellschaft **44** S. 3423 [1911].)

Der Verfasser führte den Abbau des Pseudopelletierins zu Cyclooctatetraen und Cyclooctatrien durch. Besonders das Cyclooctatetraen ist für die Kautschukchemie eine interessante Substanz. Es stellt ein gelbes Oel dar, das bei 14 mm Druck zwischen 36,2 und 36,4 siedet. Es besitzt einen süßlichen Geruch, der Kopfschmerzen verursacht. Beim Stehen an der Luft trübt es sich und scheidet amorphe Flocken aus, die in Aether unlöslich, dagegen in Xylol löslich sind. In Chloroformlösung addiert es momentan Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung. In Eisessiglösung reduziert es Permanganat sehr energisch. Im frischen Zustande ist die Dichte $D^0_4 = 0{,}943$, Mol-Refraktion = 35,20.

Parakautschuk von den Seychellen. Imperial Institute, London (Gummiztg. **26** S. 902—903 [1912].)

Der Bericht enthält Beschreibungen und Analysen von sieben Kautschukproben, die von dieser Inselgruppe des indischen Ozeans stammen.

G. Weber: Manihot-Kautschuk in Deutsch-Ostafrika. (Tropenpflanzen **16** S. 153—155 [1912].)

Fickenday: Wilder Kautschuk im Kamerungebirge. — (Gummimarkt **6** S. 125—127 [1912].)

Ueber Aufbereitung des Kautschuks von Landolphia Dawei durch die Eingeborenen.

R. Ditmar: Die Kautschukchemie in den Jahren 1910, 1911. (Zeitschr. f. Chem. und Ind. der Kolloide **10** S. 41—45 u. 88—97 [1912].)

Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte der Kautschukchemie.

J. Bock: Die Analyse des Rohkautschuks. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9** S. 5942—5945 [1912].)

Vergleich der Methoden Budde-Fendler-Kuhn mit der neueren Methode von Budde. Ferner untersucht der Verfasser den Einfluß der Eiweißstoffe und der Harze auf die erhaltenen Resultate.

Cl. Beadle und H. P. Stevens: Eine Methode zur Bestimmung des Betrages von unlöslichen Bestandteilen in Rohkautschuk. (India Rubber Journal 1912 S. 193—194.)

Die Verfasser arbeiteten folgende Methode aus. Ein Gramm feingeschnittener Rohkautschuk wird mit 5—10 ccm Phenetol behandelt. Die Temperatur wird langsam von 100 auf 140° C. gesteigert. Nach dem Abkühlen gießt man das Ganze in 100 ccm Benzin und läßt dann stehen, damit sich die nicht gelösten Anteile absetzen. Nach mehrmaligem Dekantieren mit Benzin gießt man durch ein Filterpapier und wäscht nach. Durch darauffolgendes Veraschen kann darin die Menge der anorganischen Bestandteile ermittelt werden. Am Schlusse geben die Verfasser Resultate, die sie mit diesem Verfahren erzielten.

F. Frank und Marckwald: Verfahren zur direkten Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile und der Verunreinigungen im Rohkautschuk. (Gummiztg. **26** S. 936—937 [1912].)

Die Rohkautschukproben werden von den Verfassern mit Xylol, Cumol und gleichartig siedenden Paraffinkohlenwasserstoffen bei den jeweiligen Siedetemperaturen dieser Flüssigkeiten behandelt. Nach dem Verdünnen der erhaltenen Lösungen werden die gelösten Bestandteile von den ungelösten mittels der Collatzschen Zentrifuge bei höchster Tourenzahl getrennt. Die unlöslichen Anteile sollen dann einer eingehenden Untersuchung unterzogen werden. Besonders interessant erscheint es, daß die Eiweißbestandteile der verschiedenen Kautschuksorten wechselnde Zusammensetzung aufweisen. Fernerhin stellten die Verfasser Versuche an, den Kautschuk in Lösungsmitteln, vor allem in Xylol, ohne jede Anwendung von Wärme, nur durch die Einwirkung von Licht derartig abzubauen, daß wasserdünne, filtrierbare Lösungen erhalten werden. Auf diesem Wege wollen sie die stickstoffhaltigen Substanzen in unveränderter Form erhalten und gleichzeitig zu einer depolymerisierten Kautschuksubstanz gelangen, die dann zur Weiterverarbeitung in chemischer und physikalischer Beziehung dienen soll.

H. Lindemann: Wie Gummischwämme wirklich fabriziert werden. (Gummiztg. **26** S. 600—602 [1912].)

Churrel: Die Fabrikation von Ballonstoffen. (Gummiztg. **26** S. 694 u. folgende [1912].)

Ueber die Behandlung von Kautschuk und Kautschukwaren. (Gummiztg. **26** S. 754—755 [1912].)

Kautschukkultur und Kolonialwirtschaft. (Gummiztg. **26** S. 850—854 [1912].)

Bode: Kautschukschläuche in Essigfabriken. (Gummiztg. **26** S. 867—868 [1912].)

Reichskolonialamt: Kautschuk und Guttapercha in den Deutschen Schutzgebieten im Jahre 1910/11. (Gummizeitung **26** S. 892—894 [1912].)

W. Esch: Deutschlands Produktion an Kautschuk-, Guttapercha-, Balata- und Asbestwaren. (Gummimarkt **6** S. 119—121 [1912].)

Neue Maschinen und Allgemeines von der It-Plattenfabrikation. (Gummiztg. **26** S. 932—936 [1912].)

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

Französisches Patent 435073. Société l'Air Liquide, Société anonyme pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude. Verfahren zur Wiedergewinnung der Dämpfe flüchtiger Lösungsmittel. In Industrien, bei denen flüchtige Flüssigkeiten wie Alkohol, Aether, Benzol usw. an der Luft verdunstet werden, ist die Wiedergewinnung dieser Flüssigkeiten natürlich ein wichtiger Faktor. Man kann die Luft mit so beträchtlichen Mengen an Lösungsmitteldämpfen beladen, daß sie sich nahe dem Sättigungspunkte bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur befindet. Auch kommt es vor, daß man dieselbe Luft unendlich oft wiederbenutzt, indem man sie im geschlossenen Kreislauf sich an einer Stelle mit den Lösungsmitteldämpfen beladen läßt, von denen man sie an anderer Stelle befreit. Unter diesen besonderen Bedingungen ist es unnötig, eine vollkommene Kondensation der Dämpfe herbeizuführen. Bei dem geschlossenen Kreislauf hat man an der Stelle, die der Kondensation diente, Kühlmittel zur Einwirkung gebracht. Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine andere Arbeitsweise in dem geschlossenen Kreislauf. Statt ausschließlich Kälte anzuwenden, wird hier die Kompression der mit Dämpfen beladenen Luft benutzt. Die höchste Dampfspannung einer gegebenen Flüssigkeit ist unabhängig vom Druck und absolut nur



abhängig von der Temperatur. Es wird daher die Menge flüchtiger Flüssigkeit, die in der komprimierten Luft nach dem Durchgange durch einen nur mit Wasser gekühlten Kühler verbleiben wird, nur gering sein im Vergleich zu derjenigen, die vorher in der Luft vorhanden war. Zur Ausführung der vorliegenden Erfindung wird die Luft, die an dem Teil des Kreislaufs abgesaugt wird, wo sie sich mit Dämpfen beladen hat, durch einen Kompressor soweit komprimiert, daß von den flüchtigen Stoffen nur ein geringer Teil nach dem Kühlen auf gewöhnliche oder etwas niedrigere Temperatur noch gasförmig bleibt. Handelt es sich um verbrennliche Körper, so muß der Kompressor groß genug gebaut sein, um etwaige Explosionen aushalten zu können. Im allgemeinen wird es vorteilhaft sein, die Kompression in mehreren Absätzen vorzunehmen, und nach jeder die Luft durch einen mit kaltem Wasser gekühlten Kühler gehen zu lassen. Auf diese Weise kommt die Kondensation nach und nach zustande und die Ausbeute verbessert sich. Die von der gewünschten Menge der in ihr enthaltenen Lösungsmitteldämpfe befreite Luft muß wieder auf Atmosphärendruck gebracht werden, damit sie wieder die Fähigkeit erlangt, Lösungsmitteldämpfe aus den Stoffen aufzunehmen, auf die sie einwirkt. Sie muß also entspannt werden. Diese Entspannung kann ohne äußere Arbeitsleistung vorgenommen werden, wenn man die Kondensation ohne weitere Kühlung durchführen will, oder mit äußerer Arbeitsleitung, wenn man anders arbeitet. Im letzteren Falle hat man den Vorteil, durch die Entspannung einen beträchtlichen Teil der Kompressionsarbeit wiederzugewinnen, außerdem kann man zur Kondensation die Kühlung ausnutzen, die aus einer solchen Entspannung sich ergibt und so den für das Endergebnis notwendigen Druck herabsetzen. Zu diesem Zwecke läßt man die entspannte Luft beim Austritt aus dem Entspannungsraum um ein Röhrenbündel herumgehen, in dem die komprimierte Luft zirkuliert gegen den Entspanner hin beim Austreten aus dem letzten Wasserkühler. Man erhält dann in diesem Röhrenbündel eine weitere Kondensation, deren Produkt man für sich auffängt oder mit dem der Wasserkühler vereinigt. Die entspannte Luft wird dann wieder erhitzt, wenn sie wieder auf zu behandelnde Stoffe geleitet werden soll. In dem letzten Teile des Kreislaufs braucht man ein Verstopfen der Röhren durch Eis nicht zu befürchten, weil sehr niedrige Temperaturen nicht erreicht werden und weil der Gehalt an Wasserdampf in der immer zirkulierenden Luft nur gering ist. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 436555. A. Boisson. Vorrichtung zum Filtrieren von Zelluloselösungen, die zur Herstellung glänzender Fäden dienen sollen. Die Vorrichtung, die etwas vor der Spinnöffnung angebracht wird, besteht aus einer zweiteiligen Kammer, die das filtrierende Material — Leinwand, Watte oder Metallgewebe — aufnimmt. Das Filtermaterial wird gestützt durch ein Metallgewebe, das auch selbst als Filter dienen kann. S.

Französisches Patent 436556. A. Boisson. Vorrichtung zur Herstellung glänzender Fäden aus Zelluloselösungen. Es handelt sich um eine Spinnvorrichtung. Die Spinndüse besteht aus einer mit Löchern versehenen Platte, die durch Schraubkappen an der Zuführungsleitung befestigt ist. Vor der Spinnöffnung ist in der Leitung ein Filter angebracht. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

Oesterreichisches Patent Nr. 52291. Dr. Leo H. Baekeland in Yonkers (V. St. A.) Verfahren zur Herstellung von für die spätere Formung geeigneten Massen aus Kondensationsprodukten von Phenolen und Formaldehyd. Die Zwischenprodukte aus Formaldehyd und Phenolen werden mit anorganischen und organischen Farbstoffen in Gegenwart von Wasser als Verteilungsmittel gemischt, das Gemisch nach Art des Papierstoffes geformt und das Wasser in der bei der Papierbereitung bekannten Weise entfernt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 52320. Jerome Smith in Chicago. Bitumenhältige Kautschukmasse. Die Masse besteht aus einem vulkanisierten Gemisch von Kautschuk, einer bei Heißvulkanisierung nicht schmelzbaren Bitumenart (Impsonit), Schwefel und gegebenenfalls Füllmitteln. K.

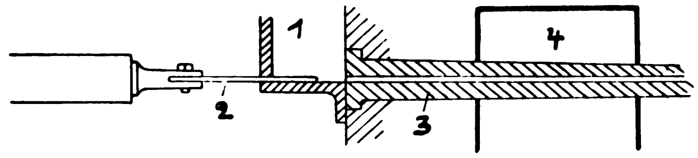
Oesterreichisches Patent Nr. 52507. Rütgerswerke-Aktiengesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung gefärbter, geformter Gegenstände aus durch Erwärmen und unter Druck zu härtenden Stoffen. Die zerkleinerten Massen (natürliche und künstliche Harze und Kaseinmassen) werden in die Form von porösen Gegenständen gebracht und diese hierauf mit der Zeichnung versehen, worauf die Härtung und Fertigstellung in bekannter Weise erfolgt. K.

Oesterreichisches Patent Nr 52602. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Erythren wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Substanzen (Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder Natriumaethylat) erhitzt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 52609. Fritz Peleumer in Dresden. Verfahren zur Herstellung vulkanisierten Schaumes aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata. Das mit Schwefel versetzte Rohmaterial oder das vorher vulkanisierte Material wird unter einem derart hohen Ueberdruck eines (besonders permanenten) Gases heiß vulkanisiert, daß das Gas in die Struktur des Materials eindringt und nach dem Entlasten des Materials vom Gasüberdruck letzteres in Schaumform auftreibt. Eventuell wird das noch heiße Material nach dem Vulkanisieren unter Gasdruck gesetzt. Dem Material können auch poröse Materialien (wie Kieselgur) zwecks Erhöhung des aufzunehmenden Gasquantums zugesetzt werden. Ein Zusatz von Faserstoffen begrenzt die Ausdehnung der gasgefüllten Masse und es entsteht dann ein mit Preßgas gefüllter Schaum. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 52616. Georges Raynaud in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzmittels. Man läßt auf Terpentinöl oder ein anderes Oel, das in einem absorbierenden Stoff, wie nichtvulkanisierter Kautschuk, fein verteilt ist, nacheinander Schwefelsäure von steigender Konzentration (wässerige bis 60grädige Säure) in der Kälte einwirken und behandelt die dabei erhaltene Masse eventuell zunächst mit Salzsäure in der Kälte, worauf man nach Verdünnen mit Wasser zum Sieden erhitzt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 52938. Thomas Gare in New Brighton (Chester). Verfahren und Maschine zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Gepulverter vulkanisierter Kautschuk wird in kleinen Mengen portionsweise in eine Form gepreßt und in dieser erhitzt. Bei der Maschine gemäß Figur 1 wird das Kautschukpulver aus Kammer 1 mittels Kolben 2 in die Formröhre 3 gedrückt und absatzweise in ihr vorwärts bewegt. Es gelangt hierbei durch einen Erhitzer 4 hindurch, wodurch eine feste

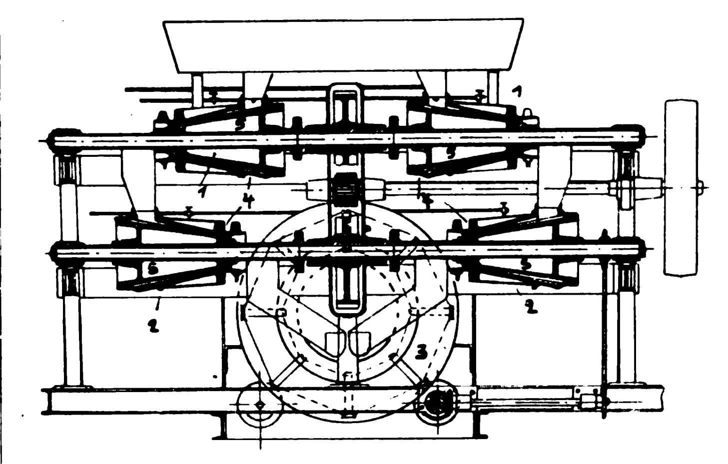


Vereinigung der Kautschukteilchen bewirkt wird. Die Vorrichtung nach Figur 2 dient zur Herstellung einzelner Scheiben. Hier wird nach einem Vorwärtshub des Kolbens h, durch den eine gewisse Kautschukmenge in die Form K gedrückt wird, mittels Schieber r eine Platte p aus dem Magazin p¹ vorgeschoben, welche durch den Kanal s in den Raum h² fällt, wo sie mittels Führungen s¹, s² derart gehalten wird, daß sie beim nächsten Vorwärtshub des Kolbens h in die Form K gepreßt wird, so daß sich in dieser Kautschukschichten und Trennplatten abwechseln. H

Schweizerisches Patent Nr. 53085. Géza Austerweil in Ivry-Port (Seine, Frankreich.) Verfahren zum Regenerieren von Kautschukabfällen und zum Entharzen harzhaltigen Kautschuks. Die Abfälle oder der Kautschuk werden mit Limonen eventuell in Gegenwart von fein verteiltem (kolloidalem) Metall im Autoklaven bei 120° C. oder im offenen Gefäß bei 170 bis 180° C. behandelt, und aus der erhaltenen Lösung wird der Kautschuk gefällt. K.

Schweizerisches Patent Nr. 53365 (Zusatzpatent zu Nr. 52281). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Man erhitzt β-γ-Dimethylbutadien eventuell in Gegenwart eines die Polymerisation befördernden Mittels (Kreosot, Essigsäure) oder von Lösungs- bezw. Verdünnungsmitteln. K.

Französisches Patent 434277. The Vine and General Rubber Trust Limited in England. Vorrichtung zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen. Die Pflanzenteile werden in mehreren Mühlen 1, 2, welchen sie nacheinander zugeführt werden, zerkleinert und sodann in einer rotierenden Trommel 3



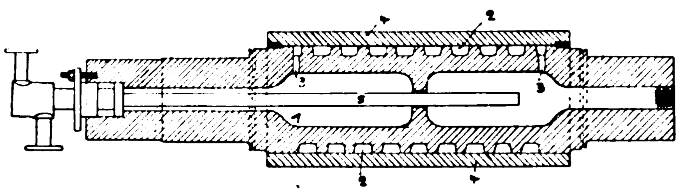
gewaschen. Die Mühlen bestehen aus kegelförmigen Gehäusen 4, in denen sich Mahlkörper 5 drehen. Gehäuse und Mahlkörper sind mit verschieden ausgebildeten Zähnen versehen, die längs der Kegelmäntel verlaufen. Die Gehäuse sind mit Dampfmänteln umgeben, während in den Mahlraum Wasser eingeleitet wird. Die Mühlen werden von einer gemeinsamen Welle angetrieben und sind derart angeordnet, daß möglichst wenig Raum in Anspruch genommen wird. Bei der Zerkleinerung ballen sich die in den Pflanzenteilen enthal-



tenen Kautschukteilchen zusammen, während die Holzteile durch das zugeführte Wasser entfernt werden. Der Rest wird in der Trommel 3 ausgeschieden. H.

Französisches Patent Nr. 433071. Victor Montain in Frankreich. Zelluloiddraht. Aus Zelluloid wird ein Rohr gespritzt und in dieses ein passender Draht aus Kupfer, Stahl usw. eingezogen. Hierauf zieht man das Ganze vorteilhaft durch ein Zieheisen mit etwas geringerer Weite als der Rohrdurchmesser beträgt. H.

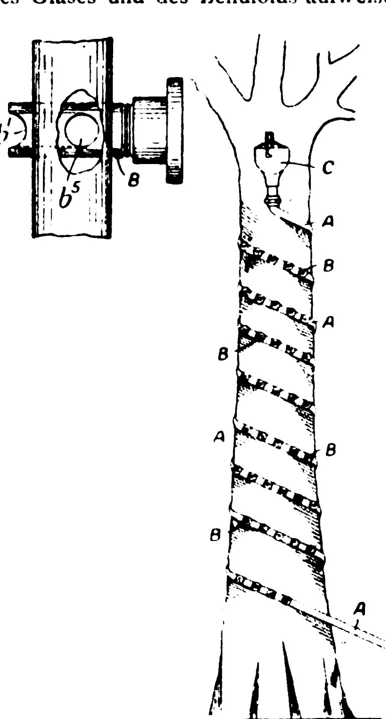
Französisches Patent 434455. Société A. Olier & Cie. in Frankreich. Walze für Maschinen zur Verarbeitung von plastischen Stoffen. Die Walze, welche zur Verarbeitung von Kautschuk, Zelluloid oder ähnlichen Stoffen dient, besteht aus einem hohlen Körper 1, der außen mit einer schraubenförmigen Nut 2 versehen ist, deren Enden durch Bohrungen 3 mit dem Innern der Walze verbunden sind. Auf den Körper 1 ist ein zylindrischer



Mantel 4 aufgeschoben und auf ihm befestigt. In den Körper 1 mündet ein Rohr 5, durch das Dampf oder Wasser eingeleitet werden kann. Dieses durchströmt die Nut und tritt am Ende der Walze durch die übliche Stopfbüchse heraus. Diese Bauart ergibt eine gute Zirkulation des Heiz- oder Kühlmittels, zeichnet sich dabei aber durch Einfachheit und Betriebssicherheit aus. H.

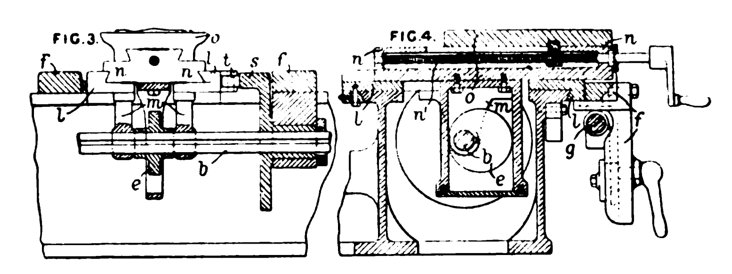
Französisches Patent Nr. 435576. Anédée Bon. Verfahren zur Herstellung von Platten u. dgl. Man führt Kautschukabfälle in pastöse Form über und mischt sie mit inerten Stoffen (Sand, Zement, Holzmehl u. dgl.), worauf man das Gemisch mit einem Vulkanisiermittel mischt, formt färbt oder lackiert und endlich in bekannter Weise vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 436245. Sigismond de Medveczky. Herstellung einer Masse aus Zelluloid und Glas. Man läßt Zelloidin in einer konzentrierten, wässrigen Alkalisilikatlösung kochen, bis eine sehr konzentrierte Flüssigkeit entsteht, worauf man mit einer alkoholischen Kampferlösung imprägnierte oder begossene Objekte in die zuerst erhaltene Flüssigkeit eintaucht, wodurch das Zelloidin in Zelluloid übergeht und eine die Eigenschaften des Glases und des Zelluloids aufweisende Substanz entsteht. K.



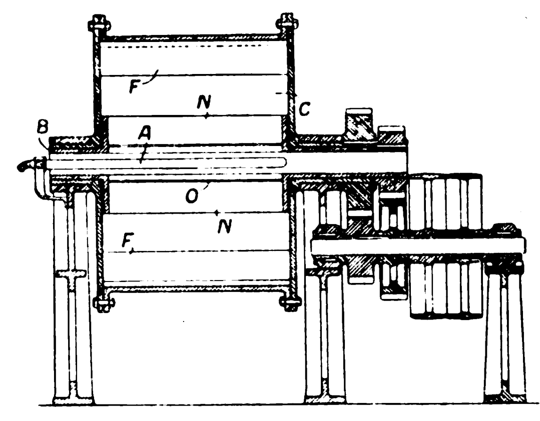
Britisches Patent Nr. 22632 v. Jahre 1910. William Clarkson in Lesmahagow (Schottland). Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Kautschukmilch. Um den Kautschukbaum wird ein Schlauch A gelegt, der in regelmäßigen Abständen Stöpsel B trägt. Diese sind am vorderen Ende mit scharfen Schneidkanten b^1 versehen und besitzen einen Längskanal, der in die Bohrung b^5 mündet. Die Stöpsel werden in die Rinde des Baumes bis zur Kautschuk führenden Schicht eingetrieben, worauf das untere Ende des Schlauches A mit der Saugseite einer Pumpe verbunden wird. Die Kautschukmilch wird demgemäß abgesaugt. Aus einem Behälter C fließt dabei eine gewisse Menge Wasser in den Schlauch A, wodurch die Kautschukmilch verdünnt wird. H.

Britisches Patent Nr. 23318 v. J. 1910. Joseph Herbert Coffey in Bury (Lancashire). Drehbank zum Schneiden von Kautschukringen oder -scheiben und zum Schleifen. Auf dem Support f sind Schlitten l, n, o angeordnet, von denen letzterer ein Kreismesser oder eine Schleifscheibe trägt, die mittels Riemen oder durch einen Elektromotor angetrieben werden. Während der Support f durch eine Spindel g am Drehbankbett verschoben wird, findet die Bewegung des Schlittens n senkrecht zur Supportbewegung unter Vermittlung einer Hubscheibe e auf der Welle b statt, die von der Drehbankspindel mittels Zahnräder angetrieben wird. Zur Einstellung des Schlittens o in Bezug auf Schlitten n dient die Schraube n^1. Am Schlitten l ist eine Rolle t gelagert, auf welche eine Hubscheibe s auf der Welle b wirkt, wodurch der Schlitten l um die Dicke der zu schneidenden Scheiben verschoben



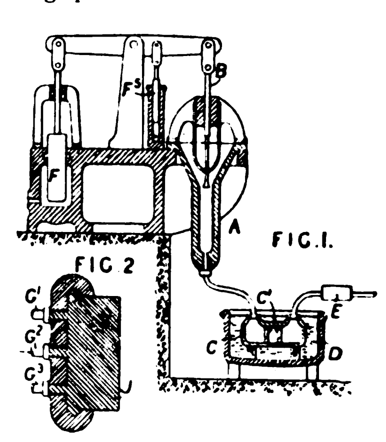
wird. Nach genauer Einstellung des Schlittens o wird die Maschine in Gang gesetzt, so daß die Welle b und Spindel g umlaufen. Demgemäß wird Schlitten n durch Hubscheibe e gegen das Werkstück und von diesem wieder zurückbewegt, dann findet eine Verschiebung des Schlittens l um die Scheibendicke statt und so fort. Soll die Maschine zum Schleifen verwendet werden, dann setzt man die Welle b still und schraubt die Schlitten e und o am Support f fest, so daß die Schleifscheibe am Werkstück entlang geführt wird. H.

Britisches Patent Nr. 23727 v. J. 1910. Charles James Beaver in Hale (Chester) und Ernest Alexander Claremont in Manchester. Vorrichtung zum Altern von Kautschukplatten. Kautschukplatten werden Strahlen ausgesetzt, die einem bestimmten Teile des Spektrums zugehören, nämlich dem zwischen rot und ultraviolett liegenden. In einer hohlen Welle B, die farbige

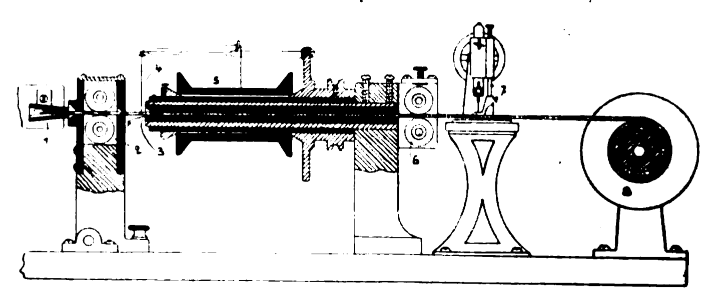


Scheiben O trägt, ist eine Quecksilberdampflampe A angeordnet. Die Welle umgibt eine lichtdichte Trommel C. Nach dem Einbringen des Kautschuks werden Welle D und Trommel C mit verschiedener Geschwindigkeit in Umdrehung versetzt; Rippen F und N dienen dazu, den Kautschuk umzuwenden, so daß alle Teile den Strahlen der Lampe A ausgesetzt werden. H.

Britisches Patent Nr. 25308 v. J. 1910. Sir Charles Lawes-Witttewronge in Harpenden (Hertfordshire). Vorrichtung zur Verarbeitung von gepulvertem vulkanisierten Kautschuk. Das Kautschukpulver wird in dem Zylinder A mittels des Kolbens B zusammengepreßt und allmählich durch ein an den Zylinder angeschlossenes Rohr in eine Kammer C gedrückt, die sich in einem Oelbade D befindet, welches auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird. Zur Bewegung des Kolbens B dienen die Druckwasserkolben F und F^5. Der Kautschuk gelangt in der Kammer C durch perforierte Scheidewände C^1 hindurch zu Rohren G^1, G^2, G^3 (Fig. 2), die zu einem Mundstück führen, aus dem er in der gewünschten Gestalt, z. B. als Platte J, heraustritt. H.



Britisches Patent Nr. 1067 v. J. 1911. William Phillips Thompson in Liverpool. Vorrichtung zur Herstellung von künstlichem Fischbein aus Federkielen. Die Federkiele werden in der üblichen Weise in Fasern zerteilt, die durch

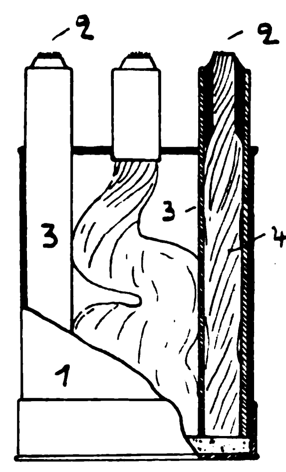


Trichter 1 einem Walzenpaar 2 ununterbrochen zugeführt werden. An die Walzen schließt sich ein Führungskanal 3 an, um den eine Wickelvorrichtung rotiert, durch welche ein Faden 4, der sich von Spule 5 abwickelt, um das aus den Walzen 2 austretende Faserband gewunden wird. Das Band gelangt sodann zu den Walzen 6 und einer Nähmaschine 7, mit welcher es der Länge nach durchnäht wird. Hierauf wird es auf eine Trommel 8 aufgewickelt. H.

Britisches Patent Nr. 1521 v. J. 1911. Hans Günthner in Augsburg. Verfahren zum Umhüllen von Stahlstreifen mit Zelluloid und zur Herstellung hohler Zelluloidgegenstände. Auf einer Zelluloidplatte werden abwechselnd ein Zelluloidstreifen, ein Streifen aus Stahl, wieder ein solcher aus Zelluloid usw. nebeneinandergelegt. Das Ganze wird mit einer Zelluloidplatte bedeckt und gepreßt, worauf man mitten durch die Zelluloidstreifen schneidet. Man erhält so Stahlstreifen, die völlig mit Zelluloid umhüllt sind. Sorgt man dafür, daß eine Vereinigung zwischen den Stahlstreifen und dem Zelluloid nicht stattfindet und zieht die Streifen nach dem Pressen heraus, dann ergeben sich Hohlkörper. H.

Britisches Patent Nr. 9264/1911. Julius Stockhausen in Crefeld. Herstellung einer plastischen oder elastischen Masse. Die neue Masse wird aus fester oder flüssiger Gelatine mit oder ohne Glyzerin oder ähnlichen Lösungsmitteln, Teer, Holzteer, Holzpech u. dgl. Oelen, Fetten, Harzen, Terpentin u. dergl. und (oder) Kautschuk hergestellt mit der Maßgabe, daß soviel Kampfer und so wenig Wasser zugesetzt werden, daß eine kautschukartige Masse entsteht. Zweckmäßig härtet man die Masse vor dem Kampferzusatz. K.

Britisches Patent Nr. 16383 v. J. 1911. (Amerik. Pat. Nr. 1016778.) Gaston Rose in Paris. Lampe für Vulkanisierapparate. In einem gemeinsamen Gefäß 1 sind mehrere Lampen, z. B. drei vorgesehen. Von diesen nimmt eine den größten Teil des Gefäßes 1 ein, während die Lampen 2 im wesentlichen aus einem Rohr 3 bestehen, in dem sich der Docht 4 befindet. Dementsprechend ist die Brenndauer der drei Lampen sehr verschieden. Bei der Benutzung der Lampe zur Erhitzung eines Vulkanisierapparates werden sämtliche Lampen entzündet, wodurch der Apparat in kurzer Zeit auf die erforderliche Temperatur erhitzt wird. Die Brennstoffbehälter der Lampen 2 sind derart bemessen, daß nach Erreichung der nötigen Temperatur der Brennstoff verbraucht ist, so daß die Lampen erlöschen. Die nunmehr allein weiter brennende Hauptlampe genügt, um die Vulkanisiertemperatur aufrecht zu erhalten, indessen kann sie eine höhere Erhitzung nicht bewirken. H.



Britisches Patent Nr. 19784/1911. Fritz Freudweiler in Zürich. Gewinnung von Kautschuk aus dem Milchsaft kautschukführender Pflanzen. Man läßt den flüssigen Milchsaft auf die äußere Oberfläche einer in einem Kanal rotierenden Trommel fließen und führt in diesen Kanal trockene Luft oder Rauch oder ein Gemisch beider in der zur Drehrichtung der Trommel entgegengesetzten Richtung ein, so daß die Gummimasse getrocknet wird, worauf sie von der Trommel abgenommen wird. K.

Amerikansches Patent Nr. 1011759. Louis-Charles-Alexandre de Clercq in Paris. Regenerierung von Kautschukabfällen. Die vulkanisierten Abfälle werden zerkleinert und bei 130° C. der gleichzeitigen Einwirkung von Terpentin- und Naphthalinspiritus unterworfen. Die erhaltene Gummilösung wird bis zur Sirupskonsistenz eingedampft und dann der Gummi daraus mit Alkohol oder Azeton gefällt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1012030. Walter Hunewell Underwood in New-York. Plastische Masse. Die Masse besteht aus einer plastischen Substanz (Kautschuk) mit einer Einlage von Metallgewebe. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1015426. Georges S. Donahey in Pittsburg (Kansas). Verfahren zur Herstellung feuer- und wassersicherer Körper. Man mischt Kohlenton, Kohlenschiefer, Sand und Rohpetroleum, formt die Mischung und erhitzt sie zwecks Entfernung der flüchtigen Bestandteile und Brennens des Kalkes und Sandes, bis eine glänzende Oberfläche erzielt ist. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1015468. Nicholas F. Avery in Brockton (Massachusetts). Masse. Einen Lederersatz erhält man durch Mischen von Kautschuk, Kreide, Bleiglätte, Teer oder Pech, Schwefel und Lederabfällen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Deutschlands Außenhandel mit Kunststoffen im Jahre 1911 und den Vorjahren. (Schluß.)

Statistische Nummer 506. Gewebe mit Zellhorn (Zelluloid) oder ähnlichen Stoffen überstrichen (z. B. Pegamoid.)

	Maß-stab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	83	82	48
	Wert	35	34	20
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	37	39	43
	Wert	.	17	18
Ausfuhr im ganzen	Dz.	290	272	276
	Wert	111	95	113
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	73	79
	Wert	.	16	32
Dänemark	Dz.	.	3	7
	Wert	.	1	3
Finland	Dz.	.	9	24
	Wert	.	5	10
Frankreich	Dz.	.	44	36
	Wert	.	12	15
Großbritannien	Dz.	.	29	23
	Wert	.	11	9
Oesterreich-Ungarn	Dz.	24	20	22
	Wert	.	15	9
Schweiz	Dz.	48	21	11
	Wert	.	9	5

Linoleum.

Statistische Nummer 508a. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen von groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse einfarbig, unbedruckt.

	Maß-stab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	274	433	264
	Wert	15	24	13
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	264	404	250
	Wert	.	23	13
			47455	26513
Ausfuhr im ganzen	Dz.	43834	2746	1464
	Wert	2652		
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	1263	1094
	Wert	.	72	55
Dänemark	Dz.	3532	3336	2932
	Wert	.	171	152
Finland	Dz.	.	270	208
	Wert	.	15	12
Frankreich	Dz.	.	817	792
	Wert	.	50	42
Großbritannien	Dz.	2466	3777	2649
	Wert	.	220	133
Niederlande	Dz.	3438	3496	2115
	Wert	.	174	107
Oesterreich-Ungarn	Dz.	2229	1975	2497
	Wert	.	159	181
Rumänien	Dz.	.	274	208
	Wert	.	16	11
Schweden	Dz.	.	692	752
	Wert	.	38	44
Schweiz	Dz.	2936	3320	2554
	Wert	.	219	150
Spanien	Dz.	.	373	316
	Wert	.	21	16
Türkei in Europa	Dz.	.	1086	1164
	Wert	.	53	66
China	Dz.	.	249	208
	Wert	.	12	10
Japan	Dz.	4177	2081	2209
	Wert	.	111	114
Argentinien	Dz.	.	281	69
	Wert	.	15	4
Chile	Dz.	.	312	13
	Wert	.	16	1
Brasilien	Dz.	.	208	76
	Wert	.	13	6
Kanada	Dz.	.	166	—
	Wert	.	11	—
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	19607	21878	5895
	Wert	21878	1271	317

Statistische Nummer 508 b. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen von groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse einfarbig, bedruckt.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	165	487	359
	Wert	10	29	20
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	107	468	347
	Wert	.	29	20
Ausfuhr im ganzen	Dz.	14013	17889	12172
	Wert	1013	1266	810
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	1023	475
	Wert	.	63	26
Dänemark	Dz.	.	577	1038
	Wert	.	40	52
Finland	Dz	.	591	837
	Wert		36	47
Frankreich	Dz.	1674	1196	325
	Wert	.	80	26
Großbritannien	Dz.	.	52	43
	Wert	.	5	2
Niederlande	Dz.	3434	5344	3012
	Wert	.	351	180
Norwegen	Dz	.	342	253
	Wert	.	23	15
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	1529	1729
	Wert	.	149	173
Schweden	Dz.	2798	3031	919
	Wert	.	205	64
Schweiz	Dz.	1534	1703	1596
	Wert	.	147	132
Argentinien	Dz.	.	145	224
	Wert	.	11	16
Brasilien	Dz.	.	125	183
	Wert	.	10	16
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	.	1005	860
	Wert	.	67	17

Statistische Nummer 509 b. Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen, im Stück als Meterware oder abgepaßt, auch mit Unterlagen von groben Gespinstwaren oder anderen Stoffen, in der Masse mehrfarbig (z. B. eingelegtes [Mosaik-, Granit-] Linoleum), auch bedruckt.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	109	203	102
	Wert	8	15	7
Davon aus:				
Großbritannien	Dz.	.	23	62
	Wert	.	2	5
Ausfuhr im ganzen	Dz.	84711	91986	86959
	Wert	7175	6974	6296
Davon nach:				
Belgien	Dz.	5100	5172	4289
	Wert	.	377	311
Dänemark	Dz.	6275	5704	5010
	Wert	.	436	363
Finland	Dz	5265	5413	3198
	Wert	.	409	232
Frankreich	Dz.	5762	5940	5903
	Wert	.	528	427
Großbritannien	Dz.	8998	8212	9662
	Wert	.	665	700
Niederlande	Dz.	7612	10269	10213
	Wert	.	704	739
Norwegen	Dz.	4082	3347	2387
	Wert	.	261	173
Oesterreich-Ungarn	Dz.	5190	4152	4287
	Wert	.	363	310
Portugal	Dz.	.	236	195
	Wert	.	19	14
Rumänien	Dz.	.	223	198
	Wert	.	16	14
Rußland in Asien	Dz.	.	2	145
	Wert	.	0	11
Schweden	Dz.	8042	10048	11225
	Wert	.	791	813
Schweiz	Dz.	17297	21188	15523
	Wert	.	1515	1124
	Maßstab	1911	1910	1909
Spanien	Dz.	.	220	215
	Wert	.	18	16
Türkei in Europa	Dz	.	152	150
	Wert	.	11	11
Britisch-Südafrika	Dz.	.	34	176
	Wert	.	2	13
Japan	Dz.	.	556	752
	Wert	.	34	55
Argentinien	Dz.	.	145	224
	Wert	.	11	16
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	6409	8636	11722
	Wert	.	628	849
Australischer Bund	Dz.	.	333	420
	Wert	.	28	30

Statistische Nummer 510. Tapeten, Linkrusta und dergleichen aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	24	10	5
	Wert	2	1	0
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	14	—	—
	Wert	.	—	—
Ausfuhr im ganzen	Dz.	5414	5635	6381
	Wert	449	445	498
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	627	910
	Wert	.	57	71
Frankreich	Dz.	.	184	148
	Wert	.	24	12
Niederlande	Dz.	.	287	324
	Wert	.	30	25
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	136	106
	Wert	.	26	8
Schweiz	Dz.	734	709	676
	Wert	.	76	53
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	2393	2935	3420
	Wert	.	154	267

Künstliches Leder.

Statistische Nummer 554. Künstliches Leder (ganz oder teilweise aus Lederabfällen zusammengesetzt).

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz	237	72	19
	Wert	24	7	2
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	19	25	15
	Wert	.	2	2
Ausfuhr im ganzen	Dz.	908	1061	1136
	Wert	152	140	117
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	93	211
	Wert	.	9	22
Dänemark	Dz.	.	29	52
	Wert	.	3	5
Frankreich	Dz.	.	47	72
	Wert	.	22	7
Großbritannien	Dz.	.	12	42
	Wert	.	7	10
Niederlande	Dz.	.	139	151
	Wert	.	19	16
Norwegen	Dz.	.	12	35
	Wert	.	4	4
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	19	13
	Wert	.	10	1
Schweden	Dz	.	21	11
	Wert	.	6	1
Schweiz	Dz.	321	196	103
	Wert	.	17	11
Türkei in Asien	Dz.	.	25	37
	Wert	.	1	4
Argentinien	Dz.	.	385	315
	Wert	.	19	33
Australischer Bund	Dz.	.	7	11
	Wert	.	1	1



Käsestoff (Kaseïn).

Statistische Nummer 373. Käsestoff (Kaseïn) und Zubereitungen aus Käsestoff, nicht zum Genusse.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	53097	41653	28373
	Wert	3186	2499	1419
Davon aus:				
Dänemark	Dz.	19123	5719	119
	Wert	.	343	6
Frankreich	Dz.	20742	21061	15423
	Wert	.	1265	771
Großbritannien	Dz.	.	645	658
	Wert	.	39	33
Niederlande	Dz.	.	254	234
	Wert	.	15	12
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	74	254
	Wert	.	4	13
Argentinien	Dz.	3600	11968	11231
	Wert	.	718	562
Ausfuhr im ganzen	Dz.	16198	6137	2530
	Wert	1594	368	127
Davon nach:				
Großbritannien	Dz.	965	254	173
	Wert	.	15	9
Niederlande	Dz.	.	121	139
	Wert	.	7	7
Italien	Dz.	.	1195	1160
	Wert	.	73	58
Schweden	Dz.	.	117	225
	Wert	.	7	11
Schweiz	Dz.	.	198	177
	Wert	.	12	9
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	8218	3746	251
	Wert	.	226	13

Kautschukersatzstoffe.

Statistische Nummer 98e. Oelkautschuk (Faktis) und andere Kautschukersatzstoffe.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	8621	7461	8138
	Wert	862	746	814
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	6752	5880	5942
	Wert	.	588	594
Großbritannien	Dz.	1418	1245	1414
	Wert	.	125	141
Rußland in Europa	Dz.	.	5	98
	Wert	.	0	10
Britisch-Indien	Dz.	.	42	137
	Wert	.	4	14
Ausfuhr im ganzen	Dz.	1938	1256	1877
	Wert	195	140	181
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	110	154
	Wert	.	9	15
Großbritannien	Dz.	.	22	287
	Wert	.	3	28
Oesterreich-Ungarn	Dz.	948	629	977
	Wert	.	75	94
Rußland in Europa	Dz.	.	55	86
	Wert	.	6	8
Schweden	Dz.	.	108	62
	Wert	.	8	6
Japan	Dz.	175	37	6
	Wert	.	4	1

Künstliche Riechstoffe.

Statistische Nummer 354. Vanillin, Humarin, Heliotropin und ähnliche künstliche Riechstoffe.

	Maßstab	1911	1910	1909
Einfuhr im ganzen	Dz.	173	179	161
	Wert	336	348	316
Davon aus:				
Frankreich	Dz.	47	39	42
	Wert	.	76	82
Großbritannien	Dz.	.	3	2
	Wert	.	6	4
Niederlande	Dz.	.	28	30
	Wert	.	54	59
Oesterreich-Ungarn	Dz.	.	12	12
	Wert	.	23	24
Rußland in Europa	Dz.	.	13	19
	Wert	.	25	37
Schweiz	Dz.	55	76	54
	Wert	.	148	106
Ausfuhr im ganzen	Dz.	4928	4270	4171
	Wert	4897	5128	4158
Davon nach:				
Belgien	Dz.	.	46	36
	Wert	.	55	36
Dänemark	Dz.	.	38	26
	Wert	.	46	26
Frankreich	Dz.	456	377	418
	Wert	.	454	417
Großbritannien	Dz.	784	1129	801
	Wert	.	1357	799
Italien	Dz.	97	111	85
	Wert	.	133	84
Niederlande	Dz.	158	105	71
	Wert	.	126	71
Norwegen	Dz.	.	16	12
	Wert	.	19	12
Oesterreich-Ungarn	Dz.	175	150	185
	Wert	.	180	184
Rußland in Europa	Dz.	206	217	165
	Wert	.	262	164
Schweden	Dz.	.	72	71
	Wert	.	86	71
Schweiz	Dz.	153	153	140
	Wert	.	184	139
Spanien	Dz.	170	150	103
	Wert	.	180	102
Türkei in Europa	Dz.	.	47	39
	Wert	.	56	39
Türkei in Asien	Dz.	.	13	5
	Wert	.	16	5
Japan	Dz.	443	402	199
	Wert	.	483	198
China	Dz.	.	16	36
	Wert	.	19	36
Hongkong	Dz.	.	36	53
	Wert	.	43	53
Britisch-Indien	Dz.	.	55	81
	Wert	.	66	81
Niederländisch-Indien	Dz.	.	20	13
	Wert	.	24	13
Siam	Dz.	.	32	14
	Wert	.	38	14
Argentinien	Dz.	.	38	33
	Wert	.	46	33
Chile	Dz.	.	6	13
	Wert	.	7	13
Uruguay	Dz.	.	10	4
	Wert	.	12	4
Brasilien	Dz.	.	25	16
	Wert	.	30	16
Mexiko	Dz.	.	24	28
	Wert	.	29	28
Kuba	Dz.	.	11	9
	Wert	.	13	9
Kanada	Dz.	.	11	16
	Wert	.	13	16
Vereinigte Staaten von Amerika	Dz.	1321	863	1421
	Wert	.	1037	1417
Australischer Bund	Dz.	.	16	13
	Wert	.	19	13

J. B.

Spiritus-Monopol. In der badischen Ersten Kammer wies Kommerzienrat Engelhard, der Präsident der Mannheimer Handelskammer, auf das „wirtschaftliche Monstrum“ hin, daß die Spirituszentrale von den Großabnehmern einen viel höheren Preis sich zahlen lasse als im Kleinverkauf für Spiritus gleicher Qualität. Im Großbezug kostet Spiritus frei Mannheim pro Liter 42,86 Pfennig, im Detail flaschenweiser Verkauf nur 35 Pfg., wobei noch 5 Pfg. für die Kosten der Flaschenausstattung und für den Verdienst des Kleinhändlers inbegriffen sind, ein Zustand, der nur durch das Privatmonopol der Spirituszentrale möglich geworden ist, aber beim Staatsmonopol nicht möglich wäre. Nicht minder auffallend ist die Benachteiligung der deutschen Industrie beim Spiritusverbrauch gegenüber dem Ausland. Die deutsche Industrie muß 70 Mk. für reinen Spiritus zahlen, während der Weltmarktpreis für das Ausland nur 35 Mark beträgt. Sogar für denaturierten Spiritus muß die deutsche Industrie erheblich mehr (50 – 60 Mk.) zahlen. Die deutsche Kunstseideindustrie sei infolge dieses Zustandes schon völlig konkurrenzunfähig gegenüber dem Ausland geworden. Die große Kunstseide-

fabrik Kelsterbach bei Frankfurt a. M., die noch vor 3 Jahren 8 Proz. Dividende zahlte, blieb im letzten Jahre dividendelos; denn sie kann bei dem großen Unterschied zwischen den Inland- und Auslandspreisen keinen reinen Spiritus, sondern nur noch vergällten Spiritus benutzen, der die Garne mürbe macht und auch die Farbe ungünstig beeinflußt. Infolgedessen werden die hochwertigen Qualitäten der Kunstseide heute nicht in Deutschland, sondern in Rußland und vor allem in Belgien hergestellt. Die Mannheimer Gummi- und Zelluloidfabrik, die wegen der Unrentabilität Kunstseide nur noch in kleinen Mengen im Nebenbetriebe herstellt, steht im Begriff, eine Kunstseidefabrik größten Umfanges in Rußland zu errichten. Auch die Schweiz hat den Vorteil aus dem jetzigen, für die deutsche Industrie so nachteiligen Zustand. Auch dadurch ist die deutsche Industrie geschädigt, daß sie Abfallprodukte zur Spirituserzeugung nicht verwenden darf. In Schweden kann die Zellstoffindustrie aus ihrer Ablauge Spiritus gewinnen. Die Zellstofffabrik Waldhof bei Mannheim muß jährlich Millionen dieser wertvollen Ablauge unverwendet in den Rhein fließen lassen, obwohl direkt neben ihr eine Fabrik pharmazeutischer Produkte außerordentlich unter der Knappheit des Spiritus notleidet. Abhilfe wäre zu schaffen, wenn der reine Spiritus für industrielle Zwecke dieselben Vergünstigungen genösse, wie der vergällte Spiritus, oder wenn man der Industrie gestattete, den Spiritus für ihren Bedarf selbst herzustellen. Der heutige Zustand zwingt außerdem jeden Chemiker, seine ganze geistige Kraft auf die Frage zu wenden, wie man vom Spiritus loskommt. Zum Teil ist es schon gelungen, zum andern Teil wird es gelingen. Die Spirituszentrale möge bedenken, ob das im Interesse des deutschen Brennereigewerbes liegt. Die Regierung möge diese Angabe nachprüfen und, wenn sie sich als richtig erweist, der Spiritus verarbeitenden Industrie dasselbe Interesse entgegenbringen wie den Brennereien. Auch Geheimrat Bunte von der Technischen Hochschule unterstützte die Ausführungen des Vorredners als zutreffend. Es ist eine große Abwanderung der Spiritus verbrauchenden Industrie in das Ausland zu fürchten, wenn die Kosten des Alkohols immer mehr steigen. Er bittet die Regierung, besonders darauf hinzuwirken, daß die Spiritus verarbeitende Industrie dieselben Vorteile erhält wie die anderer Länder, sei es durch Steuervorteile, oder durch ein Staatsmonopol, bei welch letzterem an die Stelle der jetzigen ständigen Beunruhigung ein fester Zustand treten würde.

Gegen die Spiritus-Zentrale In Berlin tagte eine Versammlung der Deutschen Kunstleder-, Zelluloid- und Kunstseidenindustrien, vertreten durch 15 Firmen, sämtlich mit hohen Ziffern am Verbrauch von Spiritus als Rohmaterial für gewerbliche Zwecke interessiert. Nach Wahl des Direktors Dr. Bottler-Jülich zum Vorsitzenden wurde in eingehender Beratung einmütig festgestellt, daß der im Reichstag vorliegende Entwurf zur Aenderung des Branntweinsteuergesetzes in dieser ungenügenden Form bezw. in Ansehung der obwaltenden Machtstellung der Spirituszentrale, ungeachtet gegenteiliger Versicherungen von seiten der Regierung, lediglich zu einer weiteren Belastung des Verbrauchs führen werde, die die obengenannten Industrien in keiner Art zu tragen vermögen. Schon unter den jetzigen Verhältnissen arbeite die nach dem Alkoholverfahren herstellende Kunstseidenindustrie gegenüber dem heutigen Weltmarktpreise von 32,35 für Sprit und dem Preis der deutschen Spirituszentrale von 79 Mk. (Parität Köln) mit ungefähr 35 bis 50 Proz. höheren Erzeugungskosten. Unter solchen Umständen sei nicht nur ein Wettbewerb mit dem Ausland nicht mehr möglich, sondern einen Teil des Inlandsmarktes vermöge diese Industrie nur noch dadurch zu halten, daß sie unter dem Selbstkostenpreise verkauft. Dazu komme, daß die deutschen Erzeugnisse obendrein noch durch einen gänzlich ungenügenden Eingangszoll von 30 Mk. geschützt sind, während das Ausland Eingangszölle bis zu stellenweise 960 Fr. vorgesehen hat. Aehnlich verhalte es sich mit den anderen genannten Industrien. Die Versammlung wählte eine Gruppe von drei Mitgliedern, die auf dem Wege einer Eingabe an Bundesrat und Reichstag die Forderung stellt, Verhältnisse zu schaffen, die die vorgenannten Industrien wettbewerbsfähig mit dem Ausland erhalten und ihren völligen Untergang verhindern. Hierzu seien vier Wege möglich: 1. den Einfuhrzoll für ausländischen Branntwein zu technischen Zwecken wesentlich zu erniedrigen, bezw. dem Bundesrat die Befugnis zu geben (zumal bei Spiritusmangel im Inland), den Normalzollsatz zeitweilig zu ermäßigen oder ganz aufzuheben; 2. den gewerblichen Verbrauchern von Spiritus zu gestatten, den für die eigenen technischen Zwecke benötigten Spiritus unter Erlassung der Betriebsaufschläge selbst herzustellen. 3. Beseitigung der Bestimmungen über den Durchschnittsverbrauch, Ueberbrand und die Vergällungspflicht, wodurch im wesentlichen die alles beherrschende Stellung der Spirituszentrale, die jetzt einseitig und rücksichtslos die Preise diktiert, ermöglicht worden ist, und endlich 4. die Beseitigung der unnatürlichen Unterscheidung zwischen unvollständig und vollständig vergälltem Spiritus hinsichtlich der Rückvergütung.

British Glanzstoff Manufacturing Co. Ltd. Der Abschluß, der sich infolge der Verlegung des Geschäftsjahres nur über sechs Monte erstreckt, ergibt einen Gewinn zon £ 2894, der dazu dient, den während der Bauzeit entstandenen Verlust von £ 8735 auf £ 5830 herabzumindern. Zum ersten Male war die ganze Anlage in vollem Betrieb; die Einrichtungen zur Ausführung des Viskoseprozesses sind seit Anfang des laufenden Jahres in Betrieb. Die Nachfrage nach Kunstseide in England sei groß und wachse beständig. Die Bezahlung für den Erwerb des Viskoseverfahrens sei mit der Muttergesellschaft so geregelt, daß sie in einem bestimmten Verhältnis zu dem erzielten Gewinn erfolge. Von der für die Einrichtung der Viskose-Herstellung beabsichtigten Ausgabe von Schuldverschreibungen könne abgesehen werden, da die Mittel hierfür zu günstigen Bedingungen anderweitig aufgebracht seien.

Linoleumfabrik Maximiliansau. Die Vergrößerung der Anlagen kam im Berichtsjahr zur Durchführung, jedoch konnte sie noch nicht voll ausgenutzt werden, da sich die vollständige Fertigstellung bis in den Herbst verzögerte. Das Berichtsjahr brachte erst zuletzt eine vorübergehende kleine Abschwächung der hohen Leinölpreise. Jute erfuhr eine Preissteigerung. Nach 189844 Mk. (i. V. 177198 Mk.) Abschreibungen verbleibt einschließlich 73975 Mk. (49170 Mk.) Vortrag ein Reingewinn von 190182 Mk. (165986 Mk.), woraus 40810 Mk. (30840 Mk.) zu Rücklagen, 12000 Mk. (wie i. V.) zu Tantiemen und Gratifikationen und 137371 Mk. (72975 Mk.) zum Vortrag auf neue Rechnung verwendet werden. Eine Dividende gelangt somit auch diesmal nicht zur Verteilung. Die Bilanz verzeichnet 1171693 Mk. Tratten, Darlehen und Kreditoren (i. V. 482879 Mk. Tratten und Kreditoren), anderseits 27639 Mk. (18814 Mk) Kassa und Wechsel, 818341 Mk. (686514 Mk.) Debitoren und 1754251 Mk. (1368720 Mk.) Waren. Das Disagiokonto steht mit 19200 (16000) Mk. zu Buch. Für das neue Jahr wird unter normalen Verhältnissen durch Steigerung der Produktion eine günstigere Entwicklung erwartet.

Vom Berliner Platz. (Nachdruck verboten.) Neben dem Verband der Linoleumfabrikanten haben sich in den meisten Großstädten auch Verbände der Detaillisten gebildet, die bestimmte Preise und Normen für das Bauten- und Submissionsgeschäft festlegen und die Mitglieder zur Einhaltung derselben durch Konventionalstrafen zwingen. Diese Bestrebungen, auch den Detaillisten einen angemessenen Nutzen zu lassen, werden von den Fabriken und den Großhändlern unterstützt, und Uebergriffe, die von nicht zum Verbande gehörigen Händlern hin und wieder vorkommen, für die Folge dadurch unmöglich gemacht, daß diesen Händlern von keiner Seite mehr Ware geliefert wird. Das Linoleumgeschäft ist also für Fabriken und Detaillisten jetzt auf eine Basis gekommen, die angemessenen Nutzen läßt und nur die Großhändler leiden unter dem kleinen ihnen von den Fabriken zugebilligten Nutzen. Linoleum ist heute für die meisten Bauten eine Notwendigkeit geworden und der Konsum wird deshalb stets groß bleiben. Das Geschäft in dünnem bedruckten Linoleum wird nur noch von einigen Fabriken gepflegt, und bei der Höhe des Preises, der jetzt gegen früher dafür genommen werden muß, ist der Umsatz bereits kleiner geworden. Gemasertes und sogenanntes Granitlinoleum, das bei nicht zu hohem Preise Vorteile vor bedrucktem Linoleum aufweist, kann trotzdem nicht in das große Geschäft hineinkommen, weil der Geschmack des kleinen Mannes, der diesen Artikel in der Hauptsache kauft, eine buntere Ausmusterung liebt und die einfachen, wenn auch schönen Granit- und Masermuster nicht würdigt. Die Fortschritte, die alle Fabriken in der Herstellung von Inlaid-Linoleum gemacht haben und noch machen, sind groß und die deutschen Fabriken liefern in diesem Inlaid-Linoleum ein Fabrikat, das schöner und besser ist als das jeder außerdeutschen Fabrik. In Anerkennung dieser Umstände ist das Auslandsgeschäft in deutschen Linoleumfabrikaten ein gesichertes und gestalten sich die im Auslande erzielten Preise durch Aufrechterhaltung einer wenn auch nur losen Preiskonzentration mit den englischen und den übrigen kontinentalen Fabriken nicht ungünstig. Obwohl ungünstige Momente in der Höhe der Rohmaterialienpreise, sowie der allgemeinen Produktionskosten vorliegen, wird auch für die kommende Zeit, für welche sowohl im Inland wie im Ausland erneute und zum Teil noch festere Abmachungen durch den Verband der deutschen Linoleumfabrikanten getroffen worden sind, infolge der hierdurch ermöglichten rationellen Preispolitik ein befriedigendes Ergebnis erwartet.

Im Laufe der Jahre sind neue Industrien entstanden, die sich der Wiedergewinnung bezw. Wiederbelebung des früher kaum geachteten alten Gummis widmen. Die Vorbereitung zur erneuten Verwendung geschieht auf mechanischem Wege vermittelst Zerreißmaschinen, Walzen, Holländern und Mühlen der verschiedensten Art und von gewaltiger Stärke, durch Zermahlen zu mehlhaltiger Feinheit. Auch die Chemie hat ihren Anteil an dem neuen Arbeitsfeld und schafft den schon einmal verwerteten Gummi, freilich in sehr verminderter Güte und Menge wieder zur Stelle. In der Zeit der drohenden Kauschuknot war das Fabrikat sehr willkommen. So erfreulich es nun an und für sich ist, wenn für ein schon als wertlos verworfenes Material anderweitig Verwendung gefunden wird, so erblicken doch die Interessenten der Berliner Fachkreise in der Benutzung irgendwelcher Surrogate und Füllstoffe, einfach Kunstgummi genannt, einen Vorteil für die Artikel der Branche nicht. Man sieht vielmehr mit Besorgnis, daß ausgedehnte Konsumentenkreise mehr und mehr der allerdings erreichten Billigkeit größeren Wert beilegen als der Verwendung teuererer, aber ungemischter und leistungsfähigerer Rohmaterialien. Die künstliche Herstellung von Kautschuk aus Isopren ist noch um keinen wirklichen Schritt weiter gekommen, und ist es geradezu auch keine Notwendigkeit, die Bemühungen in dieser Richtung zu beschleunigen, da Kautschuk wieder in allen Qualitäten reichlich, sowohl als Urwaldkautschuk, wie als Plantagenerzeugnis zu haben ist. Auch der immer mehr zunehmende Ausbau der Plantagen läßt so leicht keine Hausse von Brasilien aus aufkommen. Daher haben wohl auch die Versuche der brasilianischen Regierung, durch finanzielle und Steuermaßregeln eine Zurückhaltung des Materials und dadurch Preissteigerungen hervorzurufen.



keinen Erfolg gehabt. Eine erfreuliche Steigerung der Ausfuhr von Kautschuk aus den deutschen Schutzgebieten ist zu konstatieren und nach den Berichten der Kautschukinspektionen in Kamerun für den Etat für 1912 soll in wenigen Jahren die Ausbeute der dortigen Plantagen eine derartige sein, daß ganz Deutschland damit versorgt werden kann. Was die geschäftlichen Verhältnisse in der Gummibranche auf dem Berliner Platze anlangt, so haben sich dieselben zu einer Kalamität ausgewachsen, der man so leicht nicht wieder Herr werden wird. Es fehlt an jeder Stetigkeit im Rohmarkt, an jeder zuverlässigen Basis für die Kalkulation und an jedem Einvernehmen zwischen den Fabrikanten. Es ist anzunehmen, daß ein großer Teil der Abschlüsse, die mit bedeutenden Abnehmern, Behörden, Bahnen, Werften usw. getätigt worden sind, nur mit Verlusten für die Lieferanten ausgeführt werden können.

Die Kunsthornmasse Galalith findet bei der Herstellung von Drechslerwaren und namentlich in der Knopffabrikation immer mehr Eingang. Durch Kombinationen dieser Masse mit Perlmutter hat sich für die Perlmutterknopffabrikanten ein günstiges Feld eröffnet, so daß sie in der Lage sind, stets Neuheiten zu schaffen, die einstweilen gern gekauft werden und nach welchen auch ziemlich große Nachfrage herrscht.

Die Kunstseide übertrifft hinsichtlich der Vielseitigkeit ihrer Verwendung alle Voraussetzungen. Bedingt auch manche Industrie, z. B. die Weberei, Posamenten- und Besatzbranche ihre Heranziehung nur in kleinen aber zahlreichen Partien, so verbrauchen sie doch andere Industrien, wie alle Spezialzweige der Stickerei, schon fast in Massen. Die anfänglich gehegte Sorge jedoch, die von Kunstseide eine beträchtliche Einengung des Konsums von natürlichen Seiden für sicher hielt, beginnt sich mehr und mehr zu zerstreuen, denn große Fabrikationsgebiete, wie die Tuchweberei, Gold- und Silberwaren- und Militäreffektenmanufaktur, und die Verwendung zu Nähzwecken dürften der Kunstseide wegen ihrer Struktur und ungenügenden Konsistenz verschlossen bleiben.

Die Berliner Zelluloid- und Zelluloidwaren-Industrie hat mit Schwierigkeiten zu kämpfen. Wenn auch die Kohlenstoffabriken gute Beschäftigung haben, so müssen die Hersteller von Zelluloidwaren doch mit der Fabrikation zurückhalten, weil die Moderichtung ihren Artikeln zur Zeit nicht günstig ist. In Fertigfabrikaten steht die Haarschmuckbranche in erster Linie. Hier läßt aber die Lockenfrisur keinen Platz für große Kämme, weshalb kleinere Artikel, wie Agraffen, Haarspangen und Aehnliches hergestellt werden, die aber keinen besonderen Nutzen lassen. Die ungünstigen Handelsverträge und Zollverhältnisse haben die Ausfuhr von Luxuskarten, Albumdeckeln, Rahmen und Kasten u. dergl. außerordentlich erschwert, nach einzelnen amerikanischen Staaten überhaupt unmöglich gemacht. In der Stock- und Schirmgriffbranche ist die Mode dem Zelluloid noch nicht wieder günstiger geworden. Stapelartikel, in welchen ja der Hauptkonsum liegt, werden meist aus Holz hergestellt und in Zelluloid kann man nur durch Neuheiten in Nachahmungen von Schildpatt, Elfenbein, Horn und Steinarten einige Umsätze erzielen. Dagegen ist der Stockschirm noch mehr in Aufnahme gekommen, wobei Zelluloid als Futteral fast ausschließlich Verwendung findet. Andere Spezialbranchen kommen für den Berliner Platz kaum in Betracht, während der Rohstoff in anderen Gegenden und Ländern noch vielfache andere Verwendung findet.

Die lebhaften Klagen hinsichtlich der Lieferung ungenügender Transportmittel, d. h. der meist in Frage kommenden Eisenbahnwaggons für volle Ladungen, über die Ermäßigung der Abfertigungsgebühren im Güterverkehr usw. haben endlich den Eisenbahnminister bewogen, dem Landeseisenbahnrat eine Vorlage mit Vorschlägen zur Abhilfe der Mißstände zugehen zu lassen. Die Forderung nach einer Ermäßigung der Abfertigungsgebühren wird mit den Vorteilen begründet, die der Eisenbahnverwaltung aus der Verwendung der Wagen von höherer Tragfähigkeit erwachsen. Da ist zunächst das Verhältnis zwischen Eigengewicht und Nutzlast günstiger. Die Nutzlast, die in einem Zuge befördert werden kann, ist bei Verwendung von 15 Tonnen- und 20 Tonnen-Wagen erheblich größer als bei 10 Tonnen-Wagen. Hieraus ergibt sich eine nennenswerte Ersparnis in der Beförderung. Die Wagenlänge des Zuges ist geringer und führt zu einem bedeutenden Ersparnis an Gleislänge, die bestehenden Bahnanlagen werden durch Einführung schwerer Wagen leistungsfähiger. Die Zahl der insgesamt zur Bewältigung des Verkehrs erforderlichen Wagen wird geringer, was Ersparnisse im Betriebs- und Abfertigungsdienst zur Folge hat. Im Hinblick auf diese wirtschaftlichen Vorteile ist die Eisenbahnverwaltung zur Beschaffung von Wagen von höherer Tragfähigkeit (15 und 20 Tonnen statt wie bisher 10 Tonnen) übergegangen.

An den Vorteilen, die sich aus der Verwendung der größeren Wagen ergeben, teilzunehmen, ist der Wunsch der Verfrachter. Diese Vorteile der größeren Wagen lassen sich aber nur erzielen, wenn die Wagen ihrer Tragfähigkeit entsprechend auch voll ausgelastet werden, ein Umstand, der bei der Forderung nach einer allgemeinen Herabsetzung der Abfertigungsgebühren nicht genügend beachtet wird. Bei Beförderung von Gütern der regelmäßigen Tarifklassen gibt es nach der jetzigen Tariflage kein Mittel, die Verfrachter zur Beladung eines höher tragfähigen Wagens mit mehr als 10 Tonnen anzuhalten. Denn der allgemeine Gütertarif gewährt die billigsten Frachtsätze bei der Aufgabe von mindestens 10 Tonnen in einem Wagen oder bei Frachtzahlung für dieses Gewicht.

Nur bei Ausnahmetarifen kann die Frachtermäßigung an die Bedingung der Ausnutzung des Ladegewichtes geknüpft werden, so daß falls das Ladegewicht nicht ausgenützt wird — für die aufzugebende Gewichtsmenge nicht der Ausnahme-, sondern der ordentliche Tarif zur Anwendung kommt.

Von diesem Mittel hat die Eisenbahnverwaltung auch alsbald nach Einführung der 15 Tonnen-Wagen für verschiedene Güter Gebrauch gemacht, namentlich für die meisten Güter, die zu den Sätzen des Rohstofftarifs verfrachtet werden. Gleichwohl hält die Ausnutzung der Güterwagen mit der Erhöhung der Ladefähigkeit nicht gleichen Schritt. Hier einzusetzen ist der Zweck der geplanten Tarifermäßigung. Es ist nämlich beabsichtigt, für die Ausnutzung des Ladegewichtes eine Prämie in der Weise zu gewähren, daß die Abfertigungsgebühr unter der Bedingung der Ladegewichtsausnutzung ermäßigt wird für offene Wagen zu 20 Tonnen um 4 Mk., für offene und bedeckte Wagen zu 15 Tonnen um 3 Mark. Von dieser Ermäßigung, die 20 Pfg. per Tonne beträgt, sollen ausgeschlossen bleiben alle Güter, die zu Ausnahmetarifen abgefertigt wurden und bei denen die Ausnutzung des Ladegewichts bereits Bedingung der Anwendung des Ausnahmetarifs ist. Zur Vermeidung zu starker Rückwirkungen soll auf nahe Entfernungen, etwa bis auf 50 km, die Prämie geringer bemessen werden. Es ist dabei an eine Staffelung etwa in der Weise gedacht, daß auf Entfernungen bis etwa 25 km eine Ermäßigung von 1 Mk. und auf die Entfernungen von etwa 25 bis 50 km von 2 Mk. für die Ausnützung des 15 Tonnenwagens (1,40 Mk. und 2,70 Mk. für die Ausnützung des 20 Tonnenwagens) gewährt wird. Uebrigens werden die gebundenen Güter des Rohstofftarifs auch nicht leer ausgehen. Schon jetzt wird die Fracht für die diesem Tarif angehörenden Güter auf nahe Entfernungen — bis 30 km und zum Teil auch noch darüber hinaus nach dem Spezialtarif III berechnet, weil auf diese Entfernungen die Sätze des Rohstofftarifs teurer sein würden als es die des Spezialtarifs III sind. Soweit die Frachtberechnung nach dem Spezialtarif III stattfindet, genießen die Güter des Rohstofftarifs daher auch die dem Spezialtarif III gewährte Vergünstigung, d. h. sie erhalten bei Ausnutzung des Ladegewichts eine Ermäßigung von 1 Mk. und 2 Mk. für den 15 Tonnenwagen und von 1,40 Mk. und 2,70 Mk. für den 20 Tonnenwagen. Aber auch bei den anderen Entfernungsstufen bis 15 km tritt bei Ausnutzung des Ladegewichts eine geringe Ermäßigung für die gebundenen Güter des Rohstofftarifs ein, weil die gekürzten Sätze des Spezialtarifs III billiger sind. Erst von 50 km aufwärts nehmen die gebundenen Güter des Rohstofftarifs an der Ermäßigung nicht mehr teil. Der Landeseisenbahnrat ist nun um eine gutachtliche Aeußerung darüber ersucht worden, ob die Ermäßigung der Abfertigungsgebühr für die volle Ausnutzung der gestellten Wagen von 15 Tonnen und mehr Ladegewicht mit der Maßgabe befürwortet wird, daß

a) die Ermäßigung bei Ausnutzung eines Wagens von 15 Tonnen und mehr Ladegewicht auf drei Mark, von 20 Tonnen und mehr Ladegewicht auf vier Mark für den Wagen festgesetzt und auf mehr Entfernungen nach unten gestaffelt wird,

b) von der Ermäßigung aller Sendungen ausgeschlossen bleiben, die zu Ausnahmetarifen abgefertigt werden und bei denen die Ausnutzung des Ladegewichts bereits Bedingung der Anwendung des Ausnahmetarifs ist.

Ueber die Wirkung einer solchen Tarifmaßnahme wird noch mitgeteilt, daß sie nach einer rohen Schätzung die Staatskasse mit einem Einnahmeausfall von mehr als 10 Millionen Mark belastet. Doch hofft die Staatseisenbahnverwaltung, diesen Ausfall durch erhöhten Betriebsgewinn, den sie davon erwartet, wieder auszugleichen. Wenn man allgemein die Abfertigungsgebühren um 20 Pfg. per Tonne ohne Rücksicht auf die Ausnutzung der Güterwagen herabsetzen wollte, würde ein jährlicher Ausfall von rund 60 Millionen Mark eintreten, bei Einbeziehung der gebundenen Güter in die Vergünstigung ein Ausfall von jährlich 37 Millionen. Da eine so weitgehende Tarifmaßnahme in Ermangelung des Nachweises eines wirtschaftlichen Bedürfnisses ernstlich wohl nicht in Betracht gezogen werden kann, stellt sich die in der Vorlage vorgeschlagene Tarifermäßigung als eine Maßnahme dar, bei der beide Teile, Eisenbahn und Verkehrstreibende, ihren Nutzen finden werden. Radermann.

Kautschuk-Elend. In der kürzlich abgehaltenen Hauptversammlung des Zentralvereins deutscher Kautschukwaren-Fabrikanten wurde mitgeteilt, daß die Lage der Kautschukhersteller immer noch sehr ungünstig sei. Zwar herrsche eine „Hochkonjunktur“, aber dem großen Absatz entsprächen keineswegs die Preise. Die meisten Fabriken müßten, trotz starker Beschäftigung, ohne Nutzen arbeiten. Daher sei es notwendig, wenigstens die jetzigen Preise unter allen Umständen zu halten. Darüber hinaus wollte man Preisbesserung durch Gruppenbildung innerhalb der Kautschukhersteller erzielen. Welcher Art diese sein sollen, darüber verlautete bisher noch nichts. Die Kautschukpreise sind in den letzten Jahren sehr heftigen Schwankungen ausgesetzt gewesen. Die Erzeugung der Welt ist dauernd, und zwar sehr erheblich gestiegen. Alle Versuche, durch Preisvereinbarungen die Lage günstiger zu gestalten, sind aber bis jetzt fruchtlos gewesen. Vor allen Dingen haben auch die Bestrebungen, für unseren Kolonial-Kautschuk bessere Preise zu erzielen, zu einem Ergebnis nicht geführt. Die Aussichten für den Kautschukmarkt sind aber, an der voraussichtlichen Steigerung der Erzeugung gemessen, keineswegs günstig. Von einem Sachverständigen wurde vor einiger Zeit die zu erwartende Menge Pflanzungskautschuk für das Jahr 1916/17 auf etwa 110000 To.



geschätzt. Die gegenwärtige Erzeugung beträgt ungefähr 76 000—77 000 To. Dazu kämen bei unverminderter Erzeugung noch 70 000 To. Wildkautschuk. Wenn man demgegenüber mit einer durchschnittlichen jährlichen Zunahme des Verbrauchs der Welt um 5% rechne, so werde derselbe im Jahre 1916/17 auf 107 000 To. angewachsen sein. Das Angebot würde dann also viel erheblicher sein, als die Nachfrage, und man müsse für jene Zeit mit einem heftigen Preisfall rechnen. Wenn man auch an einigen Stellen der Verarbeiter von Kautschuk annimmt, daß der Verbrauch von Kautschuk nennenswert gesteigert werden könne, so blicken doch die meisten Sachverständigen nicht gerade hoffnungsvoll in die Zukunft. Wirkliche Besserung wäre nur von einem festen Zusammenschluß zu erwarten. Was die Herstellung von künstlichem Kautschuk angeht, so rechnet man vorläufig noch nicht mit scharfem Wettbewerb; denn augenblicklich ist die Herstellung des künstlichen Kautschuks noch mit großen Schwierigkeiten und hohen Kosten verbunden. Wenn jedoch auch dieser Kautschuk in umfangreichen Mengen an den Markt kommt, so wird ein neuer erheblicher Fall der Preise für alle Kautschuksorten die Folge sein.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. B. 63 384. Verfahren zur Darstellung der Chloranlagerungsprodukte von olefinischen Kohlenwasserstoffen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 6. VI. 11.

12o F. 31 599. Verfahren zur Darstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 23. VIII. 11.

3e. N. 12 243. Maschine zum Prägen künstlicher Blüten, Blumenblätter u. dgl. — A. Brauer und A. Nake in Neustadt i. S. — 17. III. 11.

22g. A. 21 194. Verfahren zur Herstellung von Emulsionen aus Oelen, Harzen, Lacken, Balsamen, Teer, Wachsarten u. dgl., die möglichst reich an emulgierten, dagegen arm an emulgierenden Stoffen sind. — Dr. K. Albert und Dr. L. Berend in Amönenburg bei Biebrich. — 25. IX. 11.

22i. W. 36 762. Herstellung einer Schleim- oder Gummimasse aus kolloidalen pflanzlichen Kohlehydraten durch Behandlung mit Säure. — A. S. White in Chicago. — 23. II. 11.

75c. G. 34 553. Herstellung wasserdichter, klebfähiger Ueberzüge auf Unterlagen wie Gewebe und Leder. — F. J. Gleason in Walpole. — 21. VI. 11.

12o. B. 63 106. Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 12. V. 11.

29a. F. 30 607. Mit Erweiterung versehene Düse für Kunstfädenspinnvorrichtungen — Gebr. Franke in Chemnitz und Oskar Müller in Köln a. Rh. — 2. IX. 10.

38g. C. 21 005. Korkschneidemaschine. — The Crown Cork and Seal Co. in Baltimore. — 21. VIII. 11.

39a. B. 60 863. Verfahren zur Herstellung fertiger Filmbänder aus einer wässerigen Zelluloselösung, insbes. einer Zellulosenatriumxanthogenatlösung. — Dr. Brandenberger in Thaon-les-Vosges. — 19. XI. 10.

39a. E. 15870. Zentrifuge zur Abscheidung von Kautschuk aus kautschukhaltigen Flüssigkeiten. — Empire Cream Separator Co. in Bloomfield, New Jersey. — 31. V. 10.

39b. F. 29 633. Darstellung von künstlichem Kautschuk (Zus. zu F. 28 390). — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 31. III. 10.

29a. L. 32 450. Hechelmaschine mit zwei parallel hintereinander angeordneten Hechelwerken, deren Kluppen aus dem einen in den andern Hauptkanal der Hechelwerke selbsttätig gefördert werden. — C. Oswald Liebscher, Chemnitz i. S. — 26. V. 11.

29b. H. 54 654. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl E. de Haën, Chemische Fabrik „List". Seelze b. Hannover. — 23. VI. 11.

29b. N. 12 101. Verfahren zum Entbasten von Seide mittels Seifenschaum. — Nauen Gebr., Seidenfärberei, Krefeld. — 21. I. 11.

29 b. Sch. 39 338. Vorrichtung zum Karbonisieren von Lumpen usw. mit einer in einem festen Gehäuse rotierenden, gelochten Karbonisiertrommel. — Fa. H. Schirp, Vohwinkel-Elberfeld. — 27. IX. 11.

20b. V. 10 382. Spinnbad zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films, Bänder usw. aus Viskose. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Kelsterbach b. Frankfurt a. M. — 9. X. 11.

Erteilungen:

29a. 247 827. Vorrichtung zum Spinnen künstlicher Seide, bei welcher die Fadenbildner gruppenweise auf Hilfsverteilern angeordnet sind. — Maurice Denis, Mons, Belg. — 28. XII. 09.

39b. 247 734. Verfahren zur Umwandlung von Kopalen in eine dem natürlichen Bernstein ähnliche Masse. — Frau Anna Spiller, Wien. — 22. VI. 11. — Priorität aus der Anmeldung in Oesterreich vom 30. VI. 10 anerkannt.

28b. 248 012. Presse zum Ausstanzen von Leder und ähnlichen weichen Stoffen, bei der der Preßteil durch Schwingen um eine unter dem Stanzklotz liegende Achse in wirksame Stellung gebracht wird. — United Shoe Machinery Company, Paterson und Boston, V. St. A. — 20. III. 10.

38h. 248 065. Verfahren zum Konservieren und Schwerentflammbarmachen von Holz; Zus. z. Pat. 247 694. — Grubenholzimprägnierung, G. m. b. H. Berlin. — 14. XII. 11.

23b. 247 357. Verfahren zur Reinigung und Entfärbung von mit Salpetersäure vorbehandeltem Rohmontanwachs. (Zus. zu Pat. 237 012.) — J. Schlickum & Co. in Hamburg. — 17. I. 1909.

75b. 247 177. Herstellung von künstlichen Blumen, Blättern etc. B. Bertelli und A. Rossi in Fiesole. — 28. VI. 11.

75c. 247 178. Färben von Kunstledermasse. — Otto Wawrziniok in Dresden. — 12. IX. 11.

Gebrauchsmuster.

39a. 508 890. Vorrichtung zur Wiedergewinnung des Benzins für Walzwerke, Kalander o dgl. — Neumann & Böcler, Hamburg. — 26. IV. 12.

Belgien.

238 912. Verbesserte Vorrichtungen zur Gewinnung von Kautschuk und Gummi aus Pflanzen, Rinden, Fasern u. dgl. — Vine and General Rubber Trust Co. in London. 18. IX. 11.

240 894. Wärme-Isoliermasse. — P. Ferra in Lyon. — 30. XI. 11.

241 116. Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel der Zelluloseester. — A. Wohl in Danzig. — 24. XI. 11.

241 242. Herstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 9. XII. 11.

241 250. Herstellung neuer Zellulose-Ester und ihrer Umwandlungsprodukte. — H. Dreyfus in Basel. — 9. XII. 11.

241 251. Herstellung von neuem entflammbarem und unentflammbarem Zelluloid sowie von Zelluloseesterlösungen und daraus hergestellten Stoffen und Gegenständen. — H. Dreyfus in Basel. — 9. XII. 11.

241 252. Herstellung von unentflammbarem Zelluloid und plastischen Massen. — H. Dreyfus in Basel. — 9. XII. 11.

241 327. Herstellung von plastischem Kasein. — F. Lebreil in Villeurbanne und R. Desgeorge in Lyon. — 13. XII. 11.

241 341. Apparat zum Nitrieren von Baumwolle zwecks Herstellung künstlicher Seide. — G. Fayt in Lembecq-lez-Hal. — 13. XII. 11.

241 438. Umwandlung von altem Kautschuk in ein technisch verwendbares Produkt. — H. Carroll in Paris. — 16. XII. 11.

241 649. Herstellung einer Kupferoxydammoniakzelluloselösung zur Gewinnung von Fäden und anderen Produkten. E. de Haën, Chemische Fabrik List in Seelze bei Hannover. — 23. XII. 11.

241 914. Herstellung einer plastischen Masse aus Maiskleber. — J. J. Geistdörfer in Boulogne-sur-Seine. 2. I. 12.

241 976. Herstellung von Zellulose-Lösungen mittels Alkylendiaminen. — W. Traube in Berlin. — 5. I. 12.

242 064. Herstellung von Erythren und Isopren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. — 9. I. 12.

242 083. Imprägnieren von Holz. — C. S. Smith in Berkeley. Cal. — 10. I. 12.

242 283. Verbesserte Herstellung von synthetischem Kautschuk. — A. Heinemann in London. — 19. I. 12.

242 990. Gewinnung von Diolefinen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 10. II. 12.

243 162. Zelluloseverbindungen und ihre Herstellung. — G. Koller in London. — 16. II. 12.

243 387. Spinnbad zur Herstellung künstlicher Fäden aus Zellulose. — Vereinigte Glanzstoffabriken A.-G. in Elberfeld. — 14. XII. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Juni 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 12

Die Bearbeitung von gegerbtem Leder mit Nitrozellulose.

Deutsch bearbeitet von Hans Börner.

Die nachfolgenden Angaben sind, wie die eines früheren Artikels, mit gütiger Erlaubnis des Verfassers dem Werke von E. Ch. Worden, Nitrocellulose-Industry", 2 Bände, London, Constable & Co. Ltd., 1911, entnommen. Das Auftragen von Nitrozellulose enthaltenden Anstrichmassen auf gegerbtes Naturleder hat zwei verschiedene Zwecke:

1. dünn gespaltenes Leder ansehnlicher und dauerhafter zu machen,
2. Lackleder und Glanzleder herzustellen.

Leder wird zwei- oder dreifach gespalten; man unterscheidet im letzteren Falle: das innerste Stück oder die Fleischseite, den äußeren, die Narbenseite bildenden Schnitt, der am dünnsten ist und daher den geringsten Wert repräsentiert, endlich das zwischen der Narben- und Fleischseite liegende Mittelstück, das seiner Stärke und anderer Vorzüge wegen weitaus am wertvollsten ist. Diese drei Schnitte müssen verschieden behandelt werden.

1. Ueberzug des äußeren Narbenstückes. Man färbt das Stück mit Anilinfarben, trocknet bei niedriger Temperatur und breitet es nach der Abkühlung durch Anheften oder Beschweren mit Gewichten auf einem genügend großen Tisch aus, so daß die innere („falsche") Seite nach oben liegt. Diese bestreicht man mit einer Masse, die etwa folgendermaßen zusammengesetzt ist:

Pyroxylin	168	Gramm
Käuflicher Holzgeist, 97% .	1120	„
Amylazetat	1064	„
Rizinusöl	112	„
Benzin von 62° Bé	1120	„

Raffiniertes Fuselöl, bis die Masse 4,5 l mißt.

Man trocknet das Stück über Dampfröhren bei mäßiger Temperatur, bis das Lösungsmittel ganz verflüchtigt ist, und bestreicht hierauf ebenso die andere („rechte") Seite mit einer ähnlichen Masse:

Pyroxylin	112	Gramm
Holzgeist, 97% . .	1820	„
Amylazetat . . .	700	„
Benzin von 71° Bé .	840	„

Raffiniertes Fuselöl, bis die Masse 4,5 l mißt.

Soll hoher Glanz erzielt werden, so kann man hierzu 100—300 Gramm Leinöl zusetzen, und falls der Geruch von Maroquinleder nachgeahmt werden soll, eine Kleinigkeit Birkenöl. Für 10 qm braucht man auf der innern Seite etwas über 1 l, auf der äußern Seite etwas mehr als $1^1/_2$ l Anstrichmasse. Nach dem Trocknen kann man, wenn es wünschenswert ist, kalandern und die Außenseite närben. Verwendet wird das so behandelte Leder namentlich zu biegsamen Bucheinbänden, und falls es Kalb-, Schaf- oder Ziegenleder ist, auch zu Schweißbändern in Hüten, die dann den Vorteil haben, nicht abzufärben.

2. Ueberzug der Fleischseite. Das Verfahren ist dem vorher beschriebenen ganz ähnlich, nur muß, weil die Fleischseite dicker und poröser ist, mehr Anstrichmasse verwendet werden. Das derart präparierte Leder findet Verwendung für billigere Wagenpolsterung und dergleichen Zwecke. Bei dieser Gelegenheit sei ein damit verwandtes Verfahren erwähnt. M. Pianko (Engl. Pat. Nr. 9304, 1902) kittet mittels Anstrichmassen eine Narbenseite und eine Fleischseite aufeinander, um so einen Ersatz für die teuren und sehr begehrten Mittelstücke zu schaffen. Die Fleischseite wird mit einem Gemisch von Pyroxylin und Leinöl bestrichen, die Narbenseite mit einer Pyroxylinmasse, die nicht zu viel Leinöl enthält, worauf man die beiden Stücke mit den Anstrichseiten aufeinanderpreßt. Anstatt mit einer Fleischseite kann man die Narbenseite auch mit Zeug zusammenkitten und erhält so eine bessere Unterlage für künstliches Lackleder als mit Zeug allein.

3. Ueberzug des Mittelstückes. Das Leder wird zuerst eingeweicht, um die vom Gerben noch zurückgebliebenen Salze völlig zu entfernen, dann auf Trockenrahmen ausgespannt und bis zum Anstrich in einem geheizten Trockenraum aufbewahrt, damit es aus der Atmosphäre keine Feuchtigkeit, die das Festhaften der aufgetragenen Massen stets beeinträchtigt, annimmt. Oft wird auch der während des Spaltens zurückgebliebene Staub noch besonders entfernt und die Oberfläche mittels steifer Bürsten gerauht. Zum Streichen legt man das Leder auf einen großen, mit einer Glasplatte bedeckten Tisch und trägt den ersten Anstrich

mit 15 cm langen Pinseln auf, wobei man auf ein sehr gewissenhaftes Verstreichen zu achten hat; der Strich gilt als beendigt, wenn die Masse nicht mehr eindringen will, sondern auf der Oberfläche bleibt. Man wählt folgende Zusammensetzung, wobei man für wohlfeilere Waren Leinöl statt Rizinusöl verwenden kann:

Pyroxylin	224	Gramm
Holzgeist, 97 % . .	1260	„
Amylazetat . . .	560	„
Raffiniertes Fuselöl	336	„
Rizinusöl	336	„

Benzin von 71° Bé, so daß man 4,5 l Masse erhält.

Man mischt zuerst Pyroxylin und Amylazetat und andererseits Holzgeist mit Rizinusöl für sich, hierauf beide Mischungen zusammen, wobei man unter fleißigem Umrühren allmählich das Fuselöl und Benzin zusetzt. Etwaige Farbstoffe werden zuerst mit Rizinusöl angerieben. Man trocknet das Stück in Rahmen über Dampfröhren bei 40°, legt es nach ca. 2 Stunden wieder auf den Tisch und poliert mit Bimsstein die Knoten und Fasern glatt. Der zweite Anstrich enthält nur noch halb so viel Rizinusöl und muß mit noch größerer Sorgfalt verstrichen werden als der erste. Man läßt das angestrichene Stück liegen, bis es sich trocken anfühlt und trocknet es auf dem Rahmen bei gelinder Temperatur langsam aus. Der dritte Anstrich enthält kein Rizinusöl mehr, ist doppelt verdünnt, und man läßt ihn einfach über das Stück auslaufen und antrocknen. Das Närben erfolgt in einer Presse bei 70°. Wird hoher Glanz gewünscht, so hängt man nach dem Närben das Stück auf und bespritzt es durch Zerstäuber mit einer Lösung von Pyroxylin in Methylalkohol und Azeton (12—18 g pro Liter). Soll dagegen das Aussehen matt werden, so reibt man eine Farbe in Fuselöl an, verdünnt mit Azeton und spritzt es in derselben Weise auf. Léon Féval verwendet im ersten Anstrich sehr viel Rizinusöl, so daß dieser und mit ihm das ganze Leder ungemein weich und geschmeidig bleibt; um ihn vor dem Austrocknen zu bewahren, enthalten dann die folgenden Anstriche wenig oder gar kein Rizinusöl (Engl. Pat. Nr. 28743, 1907; Franz. Pat. Nr. 385900, 1908).

Ueberzug von chromgarem Leder. Das Fett muß durch hydraulische Pressen oder durch Extraktion mittels Benzin möglichst vollständig entfernt sein. Chromgares Leder kommt in unserem Falle namentlich für weißes Lackleder in Betracht. Es wird nach dem Spalten in ein Bad von Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure getaucht, wobei seine grünliche Farbe sich stark aufhellt. Man preßt die überschüssige Oxal- und Schwefelsäure aus und taucht das Leder sofort in ein Bad ein, in welchem man durch beständiges Umrühren Kalziumkarbonat in suspendiertem Zustande hält. Hierbei schlagen sich zwischen den Fasern Sulfate und Oxalate des Kalziums nieder, die dem Leder eine haltbare, rein weiße Farbe geben. Die freiwerdende Kohlensäure macht das Leder porös und für den nachherfolgenden Anstrich leichter zugänglich; man wäscht dann aus bis neutrale Reaktion eintritt, trocknet auf Rahmen und stäubt die auf der Oberfläche liegenden Kalziumsalze ab; die Oberfläche wird dann, nachdem sie noch mit Bimsstein geglättet wurde, mit einem Anstrich, der Pyroxylin und Rizinusöl enthält, versehen. Das so erhaltene Lackleder ist glänzend weiß, geschmeidig und sehr dauerhaft. Dieses Verfahren ist weit empfehlenswerter als das frühere, nach welchem man das grüne Leder mit einer Anzahl von Anstrichen, die weiße Farbe enthielten, überzog; damit die grünliche Farbe nicht durchschimmerte, mußte eine große Anzahl von Anstrichen aufgetragen werden, die naturgemäß sehr leicht Risse bekamen.

Lack- und Glanzleder. Die Ueberzüge, mit denen man früher das Lackleder zubereitete, enthielten als Hauptmasse Leinöl mit Trockenmitteln und Farben. Jeder Anstrich mußte besonders poliert und an der Sonne getrocknet werden, und man hatte stets viel Ausschuß. Bei Verwendung von Nitrozellulose in den Anstrichen ist das Verfahren bedeutend abgekürzt und, wenn es auch noch viele Kautelen erfordert, doch weit einfacher als das ältere, und das so hergestellte Lackleder widersteht Temperaturwechseln weit besser. Die Fabrikation zerfällt in 3 Abschnitte: 1. Kochen der Leinölmasse, 2. Herstellen der Pyroxylinlösung und Mischung mit der Leinölmasse, 3. Anstrich und Fertigstellung des Leders. Kochen der Leinölmasse. Der eiserne Siedekessel steht auf Rädern, so daß er schnell von der Feuerung entfernt werden kann; letztere wird mit Koks oder Holzkohle beschickt. Der Kessel wird zur Hälfte mit Oel gefüllt, in das ein Thermometer taucht, und langsam erwärmt, bis das Oel 100° hat. Man setzt dann unter Umrühren die Trockenmittel zu, auf den Liter Oel etwa 14 Gramm Umbra und 18 Gramm Chinesischblau, die man zweckmäßig schon einige Stunden zuvor mit etwas Oel gemischt hat. Die weitere Erwärmung soll um je 10 Grad in 15 Minuten steigen, bis die Endtemperatur von 275° erreicht ist, bei der das Oel die Konsistenz von dickem Sirup annimmt. (Sollte dies noch nicht der Fall sein, so erhitzt man etwas länger, entfernt vom Feuer, so daß die Temperatur etwas sinkt und wiederholt dies Verfahren einige Male). Der Kessel wird vom Feuer entfernt und zugedeckt stehen gelassen, bis die Temperatur wieder auf 100° gesunken ist, worauf man Amylazetat, 20% des anfänglichen Oelvolumens, vollständig damit verrührt. Diese Vermischung muß so schnell erfolgen, daß die Temperatur dabei möglichst rasch sinkt und die Verdunstung des Amylazetats nach Möglichkeit eingeschränkt wird. Man läßt die Masse wieder zugedeckt stehen, bis sie sich zur Temperatur der Umgebung abgekühlt hat, filtriert sie durch Papierfilter und nimmt ein Muster davon, das, gegen das Licht betrachtet, keine Körnung zeigen darf. Herstellen der Pyroxylinlösung. Sie setzt sich wie folgt zusammen:

Pyroxylin	224	Gramm
Amylalkohol . . .	26	Volumteile
Amylazetat . . .	70	„
Benzin von 62° Bé.	48	„
Im ganzen	4,5 l	

Amylazetat muß rektifiziert sein, einen hohen Siedepunkt haben und darf keine Propylazetate enthalten. Die Lösung muß nach dem Zusatz des Farbstoffes noch filtriert werden; als solchen verwendet man ein alkohollösliches Nigrosin, das hoch konzentriert und frei von Dextrin und Salzen sein muß. Man löst es in einer Mischung von Amylazetat und Benzin zu gleichen Teilen und filtriert. Die endgültige Mischung der Anstrichmasse erfolgt dadurch, daß man die Pyroxylinlösung der Leinölmasse (nicht umgekehrt) zusetzt. Das Mengenverhältnis der beiden Komponenten ist sehr verschieden. Es hängt ab sowohl von der Qualität der Lederunterlage wie von den Anforderungen, die man gerade an die fertige Ware stellen mag; hierbei ist zu beachten, daß Geschmeidigkeit und Stärke, die man beide verlangt, sich gegenseitig widerstreiten, weshalb man einen gewissen Ausgleich durch Ausprobieren finden muß. Befriedigende Ergebnisse hat man schon erzielt bei einer Mischung aus 1 Teil Oelmasse und 3 Teilen Pyroxylinlösung für den ersten Anstrich und aus 1 Teil Oelmasse und 6 Teilen Pyroxylinlösung für den zweiten Anstrich. Sehr zu empfehlen ist es, sowohl die Bereitung der beiden Bestandteile wie die Mischung der fertigen Masse schon einige Tage vor Gebrauch vorzunehmen und das Ganze bis dahin stehen zu lassen; die Masse ist dann sehr viel reiner und geeigneter für den Anstrich. Die größte Schwierigkeit und das, worauf es bei dem

Verfahren ankommt, besteht darin, den ersten Anstrich festhaftend zu machen. Das Leder wird eingeweicht, auf Rahmen getrocknet und so auf den mit einer Glastafel bedeckten Tisch gelegt, geglättet und kräftig abgebürstet. Die Anstrichmasse ist auf 30° bis 32° erwärmt und wird mittels besonderer stumpfer Spachteln in das Leder verrieben, was Erfahrung und große Geschicklichkeit erfordert. Man läßt auf dem Tisch vollständig trocknen und verbringt das Leder auf dem Rahmen in den Trockenraum, wo es bei 35° ungefähr 24 Stunden verbleibt. Hierauf wird es mit Bimsstein leicht abgerieben und der zweite Anstrich mit Pinseln aufgetragen. Bei diesem ist dafür Sorge zu tragen, daß alle vom ersten herrührenden Unregelmäßigkeiten vollständig ausgeglichen werden, da sie sich sonst später störend bemerkbar machen. Der letzte Anstrich soll fließen; er besteht nur aus der Pyroxylinlösung, mit etwas Leinöl für das Lackleder, ganz ohne Oel für Glanzleder. Etwas mehr Geschmeidigkeit kann man dem Leder erforderlichenfalls noch geben, indem man die andere Seite mit einem Anstrich von Lein- oder Rizinusöl versieht oder mit Degras einreibt. Das fertige Lackleder sollte mindestens 8 Tage vor der Verarbeitung lagern um die letzten Spuren der Lösungsmittel zu verflüchtigen und es ganz hart werden zu lassen. Um farbiges Glanzleder zu erhalten, löst man die Farbe, nachdem man sie in etwas Lein- oder Rizinusöl angerieben hat, mit Holzgeist und Amylazetat und filtriert sie vor dem Zusatz zur Anstrichmasse. Besser ist es jedoch auf alle Fälle, das Leder selbst zu färben, da Farbzusätze die Haltbarkeit des Anstriches bedeutend verschlechtern.

Der Anstrich von Pelzwerk hat den Erfolg, den Wärmeschutz, den der Pelz bietet, zu erhöhen, ohne das Gewicht fühlbar zu vermehren. Man weicht die Fleischseite mit einem Gemisch von Holzgeist und Amylazetat zu gleichen Teilen ein und bestreicht sie in noch feuchtem Zustande mittels Pinsel mit einer Masse von der Zusammensetzung:

Rizinusöl	450	Gramm
Pyroxylin	225	„
Käuflicher Holzgeist, 97 %	540	„
Amylazetat	540	„
Raffiniertes Fuselöl . . .	700	„

Benzin von 62° Bé., so daß man $4^1/_2$ l erhält.

Man läßt bei 50° 24 Stunden lang trocknen und bringt dann noch einen oder mehrere Anstriche auf, die ganz frei von Oel, sonst gleich zusammengesetzt sind. Zum Schutze gegen Insekten kann man der Masse Kampher, Salicylsäure, Benzoesäure oder dergl. beifügen, die sich in dem vorhandenen Holzgeist lösen; Naphthol oder Naphthalin sind nicht zu empfehlen, da sie die Farbstoffe des eventuell gefärbten Pelzes angreifen können. Ebenso lassen sich lösliche Mittel beifügen, um den Geruch des Pelzes zu verbessern. Gegerbte Schlangenhaut und Haihaut zu Ornamenten und kleinen Gebrauchsgegenständen kann haltbarer gemacht werden, indem man sie beiderseitig mit einer Pyroxylinlösung (140—170 g pro Liter), die etwas Arsenik gegen Insekten enthält, bestreicht und nach dem Trocknen in ebensolche Lösung, aber ohne Arsenik, eintaucht.

Neue Zelluloselösungen und ihre Anwendungen.

Von Francis J. G. Beltzer. (Schluß.)

Herstellung von Alkalizellulose bei niedriger Temperatur und mit verdünnten Natronlaugen.

In dem ersten Teil dieser Studie (Nr. 11 der „Kunststoffe") wurde mitgeteilt, daß Zellstoff sich in kalter Natronlauge von geringer Konzentration beinahe auflöst. Wenn man in eine Natronlauge von 15° Bé. (d = 1,115, Gehalt: 10% NaOH) Zellstoff in verteiltem Zustande bei einer Temperatur von 0° bis 5° C. einträgt, so wird derselbe zum großen Teil gelatiniert. Wenn man die Masse durch eine genügend feine Leinwand filtriert, so kann man durch vorsichtiges Hinzufügen von etwas Salzsäure (bezw. einer andern verdünnten Säure) oder eines anderen geeigneten Fällungsmittels, wie solche bei der Koagulation von Zelluloselösungen angewandt werden, eine Abscheidung von Zellulose herbeiführen. — Arbeitet man mit einer Natronlauge von 10° Bé. (d = 1,0744, Gehalt: 6,5% NaOH), so hydratisiert sich der Zellstoff ebenfalls und wird dann bei niedriger Temperatur (gegen —10° C.) zum großen Teil löslich. Fügt man zu der gelatinösen Zellulose etwas Wasser, so erhält man ein charakteristisches Koagulum, das in entschiedener Weise die teilweise eingetretene Bildung einer löslichen Alkalizellulose beweist.

In meinem Buche: „Les matières cellulosiques" (S. 51—56) habe ich schon hervorgehoben, daß Natronlauge um so mehr eindringt, je verdünnter dieselbe ist. Konzentrierte Laugen durchdringen den Holzstoff nur schwierig; die Oberfläche der Schichten mercerisiert und pergamentisiert sich derart, daß das weitere Eindringen der Lauge verhindert wird; die Zelluloseschicht wird gewissermaßen undurchdringlich gemacht. Die zum vollständigen Mercerisieren d. h. zum vollständigen Eindringen der Mercerisierflüssigkeit erforderliche Zeit wächst mit zunehmender Dichte der Laugen. Dagegen ist nur sehr geringe Zeit (etwa 20—30 Sekunden) nötig, um ein Blatt Zellstoff mit verdünnter Natronlauge (von 15° Bé) und bei 0° C. gründlich zu mercerisieren.

Lösungen von Natron-Zellulose.

Wenn man die mitgeteilten Beobachtungen praktisch verwertet, so kann man wirkliche Lösungen von Natron-Zellulosen herstellen, die ebenso wie die bisher benützten und auf anderem Wege gewonnenen Lösungen zur Fabrikation von künstlichen Fäden (Vorgespinnst oder direkt gesponnene Fäden) Verwendung finden können, ebenso für Films, plastische Massen etc. und alle Artikel, die man bisher mit anderen Zelluloselösungen darstellte. Um die Zellulose vollständig in Lösung zu bringen, hydratisiert man dieselbe sukzessive mit kalten Lösungen von Mineralsäuren der zweckmäßigen Konzentration und mit kalten Lösungen von Natronlaugen; aus der erhaltenen Lösung von Natronzellulose kann man dann durch einfaches Hinzufügen von Wasser, verdünnter Säure oder eines anderen geeigneten Fällungsmittels Zellulose in festem Zustand wieder abscheiden. Läßt man die Lösungen durch Spinndüsen gehen und beim Austritt aus denselben koagulieren, so erhält man ein Vorgespinnst, das weiterhin feingesponnen werden kann; man kann auch direkt für die Weberei verwendbare Fäden (künstliche Seide) herstellen.

Anwendung des Verfahrens für die Herstellung von Lösungen von Kupferoxydammoniak-Zellulosen.

Bisher hat man Holzstoff wohl zur Herstellung von Viskose (Xanthozellulose), nicht aber zur Bereitung brauchbarer Kupferoxydammoniak-Zellulosen benützen können;



vielmehr haben die Glanzstoff-Fabriken bisher die teurere Baumwolle bezw. Baumwoll-Zellulose verwenden müssen. Das von mir angegebene Verfahren, mittels verdünnter Lösungen von Natronlauge (oder Kalilauge) bei niedriger Temperatur Lösungen von Alkalizellulose zu erzeugen, ermöglicht auch die Herstellung von Kupferoxydammoniak-Zellulose aus Holzstoff. Man behandelt entweder den Holzstoff zuerst mit verdünnter Natronlauge in der Kälte und unterwirft dann den vorher mercerisierten (bezw. gelatinisierten) Holzstoff der bisher für Baumwolle angewandten Behandlung mit Kupferoxydammoniak oder man mercerisiert und löst in einem Prozeß. Im ersteren Falle stellt man aus Zellstoff und Natronlauge von 15° Bé (d = 1,115) bei 0° Alkalizellulose her, schleudert dieselbe in der Zentrifuge aus und behandelt sie dann in bekannter Weise mit einer kalten Lösung von Kupferoxydammoniak. Im zweiten Falle bereitet man eine Lösung, die Natronlauge, Ammoniak und Kupferoxyd im richtigen Verhältnis nebeneinander enthält, um Alkalizellulose und dann Kupferoxydammoniakzellulose zu bilden; eine solche Lösung enthält z. B. 10% Natronlauge und die übliche Menge Kupferoxydammoniak. Kühlt man die Lösung auf 0° C. ab und trägt den Holzstoff ein, so geht die Auflösung vor sich. Die entstehenden Kupferoxydammoniakzelluloselösungen können in üblicher Weise versponnen oder auf Films etc. verarbeitet werden.

Wenn man berücksichtigt, daß 100 kg Holzstoff nur 30 Fr. kosten, während der Preis der bisher verwendeten Baumwolle Fr. 150—160 pro 100 kg beträgt, so wird man erkennen, daß für die Glanzstoff-Fabrikation das neue Verfahren sehr wirtschaftlich ist; es gibt dem gegenwärtig etwas bedrängten Glanzstoff [1]) neue Lebenskraft gegenüber der Viskose.

Anwendung des Verfahrens für vorteilhafte Herstellung von Zellulosexanthogenat-Lösungen.

Die Bereitung von Alkalizellulosen mit verdünnten Natronlaugen bei niedriger Temperatur ist wirtschaftlich von größter Bedeutung für Herstellung von Viskoselösungen bezw. Viskose-Kunstseide. Bisher arbeitete man in folgender Weise:

Man stellte Alkalizellulose her, indem man Zellstoff mit Natronlauge von 26° Bé bei gewöhnlicher Temperatur (18—20° C.) knetete; die Masse wurde dann ausgepreßt, bis dieselbe auf 1 Gew. T. Zellstoff noch 2 Gew. T. Natronlauge enthielt; 100 T. Zellstoff enthielten etwa 48,5 bis 50 T. Natronlauge. Diese Alkalizellulose wurde 1 bis 2 Tage in einem auf 25 bis 30° C. erwärmten Raum sich selbst überlassen und dann in einer geschlossenen Knetmaschine mit Schwefelkohlenstoff verarbeitet; auf 100 T. Zellstoff, bezw. daraus gewonnene 300 T. Alkalizellulose wandte man 45—46 g, selbst 50 g Schwefelkohlenstoff an. Nach Durchkneten bei gewöhnlicher Temperatur bildete sich nach einer gewissen Zeit das Zellulosexanthogenat; man verdünnte dann die Masse mit einer 6—7%igen Natronlauge um ein Endprodukt zu haben, das 6—7% Zellulose und 7—8% Natron enthält. Man ließ dann reifen und ging schließlich zum Verspinnen über. Nach meinem neuen Verfahren der Mercerisierung bei niedriger Temperatur wird eine große Ersparnis erzielt, indem man mit viel geringeren Mengen Natronlauge und Schwefelkohlenstoff eine Xanthotverbindung herstellt. — Man kann beispielsweise wie folgt arbeiten: 100 Teile für die Fabrikation von Viskose geeigneter Zellstoff werden mit Natronlauge von 15° oder 18° Bé bei der Temperatur von etwa 0° (bis höchstens +5°) imprägniert; dann preßt oder schleudert man aus und erhält 350 T. Alkalizellulose, wenn man mit Natronlauge von 15° Bé. gearbeitet hat, bezw. 300 T. (bei Anwendung einer Natronlauge von 18° Bé.) Auf 100 Teile trockene Zellulose kommen dann 25—26% NaOH; diese Alkalizellulose entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5 - NaOH$; man braucht also um etwa die Hälfte weniger Natronlauge.

Die Alkalizellulose wird dann zerkleinert und in einen Vakuum-Knetapparat eingeführt, indem man konstantes Vakuum erzeugen kann [1]) oder man arbeitet in einem evakuierten Raum ohne Knetvorrichtung. In letzterem Falle bringt man die schwammige Alkalizellulose auf durchlochte Platten aus Nickel (oder einem andern gegen Schwefelalkali und Schwefelkohlenstoff beständigen Metall) stellt möglichstes Vakuum her und läßt den Schwefelkohlenstoff in den Apparat eintreten. Der letztere hat eine starke Dampftension bei niedrigerem Druck und verdunstet vollständig im Vakuum (bei Atmosphärendruck liegt der Siedepunkt bei 46° C.); der Dampf breitet sich in dem Behälter aus und wird von der schwammigen Masse der Alkalizellulose absorbiert; man kommt so mit der verhältnismäßig kleinsten Menge Schwefelkohlenstoff aus. Wenn man im Vakuum und bei niedriger Temperatur arbeitet, genügt eine Schwefelkohlenstoffmenge, die 15—20% vom Gewicht der trocknen Zellulose entspricht, um das Xanthat zu erhalten. [2])

Die auf gewöhnliche Art erhaltenen Viskosen können nicht sofort versponnen, sondern müssen erst einem Reifungsprozeß unterworfen werden. Das nach dem neuen Verfahren hergestellte Zellulosexanthogenat ist infolge seiner schwammigen Struktur leicht löslich; es enthält verhältnismäßig wenig Nebenprodukte und gibt beim Auflösen in einer alkalischen Flüssigkeit eine klare Viskose, die nach Filtration und nach Entfernung der Luftblasen und geschwefelten Gase mittelst Vakuum oder anderer geeigneter Mittel ohne Reifungsprozeß direkt versponnen werden kann. — Man kann die Bildung von Zellulosexanthogenat mit den geringeren Mengen Natronlauge und Schwefelkohlenstoff in folgender Weise erklären:

1. Die Zelluloseformel ist $(C_6H_{10}O_5)x$, wobei x den nicht bekannten Polymerisationsgrad ausdrückt; je nachdem man eine mehr oder weniger verdichtete Formel annimmt, erfordert dieselbe mehr oder weniger Schwefelkohlenstoff zur Xanthatbildung.

Der einfachen Formel $C_6H_{10}O_5$ würden beispielsweise 45,5% CS_2 entsprechen; bei $(C_6H_{10}O_5)_2$ wären 22,75%, bei $(C_6H_{10}O_5)_3$ wären 15,17%, bei $(C_6H_{10}O_5)_4$ wären 11,37% CS_2 erforderlich; es ergaben sich je nach der angenommenen Zelluloseformel folgende Formeln:

$$CS<^{O\,.\,C_6H_9O_4}_{SNa}$$

oder $$CS<^{O\,.\,C_{12}H_{19}O_9}_{SNa}$$

oder $$CS<^{O\,.\,C_{18}H_{29}O_{14}}_{SNa}$$

oder $$CS<^{O\,.\,C_{24}H_{39}O_{19}}_{SNa}$$

In der Industrie nimmt man an, daß die nach der dritten Formel hergestellte Viskose am besten verspinnbar und koagulierbar ist; daher ist ein Prozentsatz Schwefelkohlenstoff zwischen 15 und 20% (auf das Gewicht der trockenen Zellulose bezogen) am besten geeignet, um direkt eine Viskose zu erhalten, welche ohne weiteren Reifungsprozeß, d. h. Polymerisation und Kohlensäureaufnahme der Natronlauge, versponnen werden kann.

2. Bis jetzt benutzte man zur Herstellung der Zellulosexanthogenate einen Ueberschuß von Natronlauge; ich habe festgestellt, daß dieser Ueberschuß nicht nötig ist und daß man mit der theoretischen Menge Alkali — der Formel der Alkalizellulose $C_6H_{10}O_5 . NaOH$ ent-

[1]) cf. Moniteur scientifique, Januar 1908, S. 21/22.

[1]) cf. Kunststoffe 1912, pag. 45, Fig. 4.

[2]) cf. Franz. Pat. 430221. A. J. Burette, Herstellung von Zellulosexanthogenat.

sprechend — auskommt; unter diesen Arbeitsbedingungen ist der Reifungsprozeß der Alkalizellulose überflüssig und die schädliche Kohlensäureaufnahme wird vermieden. Das Arbeiten im Vakuum und bei niedriger Temperatur bedeutet für die Herstellung einer verspinnbaren Viskose einen ganz bedeutenden wirtschaftlichen Fortschritt.

Gerinnungsbäder für Viskose.

Früher benutzte man — nach dem Verfahren Stearn — die Ammoniumsalze; man erhielt ein elastisches und faseriges Zellulosexanthogenat, das nach dem Behandeln mit Mineralsäure hydratisierte Zellulose gibt, aus der die Viskose-Kunstseide besteht. -- Gegenwärtig verspinnt man — nach dem Verfahren von Müller — die Viskosefäden in ein Bad von Natriumbisulfat und erhält dabei sofort Fäden von Zellulosehydrat, welche nach Entschwefeln und Bleichen das für den Handel nötige Aussehen erhalten. Die Bisulfat-Bäder können regeneriert werden; man konzentriert dieselben, läßt das entstandene neutrale Sulfat auskrystallisieren und fügt zu den Mutterlaugen Schwefelsäure und Bisulfat bis zum gewünschten Säuregehalt bezw. Beaumégrad hinzu. — Verschiedene Erfinder setzen diesen Koagulationsbädern noch andere Stoffe, wie Glyzerin, Glukose etc. zu, um den Fäden mehr Elastizität zu geben und ein Zusammenkleben der Fäden untereinander zu verhindern. Andere Industrielle setzen Formaldehyd in entsprechendem Verhältnis zu, um die Kunstseide auch in feuchtem Zustand widerstandsfähiger zu machen. In letzterem Falle muß man auch den in den Gerinnungsbädern verbleibenden überschüssigen Formaldehyd wiedergewinnen; man kann in folgender Weise verfahren: Die Fällungsbäder werden hergestellt, indem man 400 kg Natriumbisulfat mit 40% H_2SO_4 in soviel Wasser löst, um 1000 kg Lösung zu erhalten, die also dann 16% H_2SO_4 enthält und 40° Bé. stark ist. Zu dieser Lösung fügt man 50 kg Formaldehyd (mit 40% CH_2O) und 50 kg Glyzerin hinzu. Man verspinnt die Viskose in dieses Bad, bis der Gehalt an Schwefelsäure auf 10% gesunken ist, dann evakuiert man die Fällflüssigkeit, um solche zu regenerieren. Wenn die Viskose 8% NaOH enthält, so muß man etwa 260 kg (mit 8% Zellulosegehalt) verspinnen und enthält dann 15,6 kg Zellulose-Kunstfäden (auf trockene Zellulose berechnet). Die Einwirkung des der Faser anhaftenden Formaldehyds dauert auch bei den folgenden Operationen (Waschen, Entschwefeln, Bleichen, Spülen etc.) an. Das in den Gerinnungsbädern verbleibende Formaldehyd wird durch Kondensation der beim Erhitzen entweichenden Dämpfe zurückgewonnen. Man erhitzt die gebrauchten Bäder (welche 10% H_2SO_4 enthalten und 33° Bé. stark sind) bis zu einer Konzentration von 40° Bé. bei 15° C.; dann läßt man in Bleikästen das neutrale Natriumsulfat auskrystallisieren. Aus 100 kg ursprünglichem Bisulfat-Bad bezw. 1200 kg benütztem Bad gewinnt man 60—65 kg krystallisiertes Natriumsulfat; es bleiben etwa 860 kg Mutterlaugen mit 15—16% H_2SO_4 und 40° Bé. Man fügt eine kleine Menge Schwefelsäure zu, um genau den Gehalt von 16% H_2SO_4 zu haben, ferner verwendet man den abdestillierten Formaldehyd, um dem Bad die nötige Menge zuzuführen. — Das entweder als Vorgespinnst oder als feingesponnene Fäden resultierende Produkt wird gewaschen, mit einer 0,4% Na_2S enthaltenden Lösung entschwefelt, wieder gewaschen, passiert dann mit Salzsäure angesäuertes Wasser, dann eine Natriumhypochlorit-Bleiche von 1,5 Chlorometergraden, wird geseift, ausgespült und schließlich in mit Milchsäure angesäuertem Wasser gewaschen. Man trocknet bei gelinder Wärme und erhält sehr weiche, widerstandsfähige und elastische Fäden.

Kalkulation. Wenn man annimmt, daß 100 kg Holzstoff eine Ausbeute von 100 kg Zellulosefäden bzw. Gespinnst ergeben, und wenn man nach dem Patent Burette (Franz. Pat. 430221) nur Minimalmengen von CS_2 anwendet, ebenso verhältnismäßig geringe Mengen NaOH für die Mercerisierung des Holzstoffs bei niedriger Temperatur, so ergeben sich folgende Zahlen:

100 kg Holzstoff	Fr. 30.—
25 „ Aetznatron (à Fr. 30.— pro 100 kg .	„ 7.50
20 „ Schwefelkohlenstoff (à Fr. 40.— p. 100 kg	„ 8.—
Fällungsbäder u. andere Materialien für 100 kg	„ 10.—
zusammen	Fr. 55.50

Für die Herstellung der fertigen Kunstseide, die direkt zum Verweben bestimmt ist, hat man ziemlich hohe Unkosten für die Handarbeit, Generalspesen, Unterhaltung und Abschreibung des Materials in Rechnung zu stellen, für Herstellung von Vorgespinnst aber sind diese Kosten gering, so daß es möglich ist, in einer gut geleiteten Fabrik ein Vorgespinnst zum Preise von Fr. 2.— pro Kilo herzustellen.

Galalith.

Von A. T.

Von den zahlreichen plastischen Massen, welche in den letzten Jahren als Ersatz für Horn, Hartgummi, Schildpatt, Elfenbein usw. auftauchten, haben wohl diejenigen, welche als Hauptbestandteil Kasein enthalten, die größte Verbreitung gefunden. Unter diesen Produkten ist es besonders das Galalith, welches in vielen Industriezweigen, besonders im Drechslergewerbe, als Gablonzer Artikel, Perlen, Korallen usw., wie auch als Kämme, Haarschmuck und viele andere Luxus- und Gebrauchsgegenstände ein sehr großes Verwendungsgebiet gefunden hat. Es bildet in vieler Hinsicht ein Konkurrenzfabrikat für Zelluloid, welches infolge seiner leichten Entflammbarkeit für manche Artikel nicht verwendbar ist. Ein besonderer Vorzug des Galaliths ist, daß es sich in allen Farben, und zwar in besonders hellen, leuchtenden Nüancen herstellen läßt, daß es eine schöne und haltbare Hochglanzpolitur annimmt und nicht entzündbar ist.

Das Galalith ist im trockenen Zustande ein guter Isolator; ein weiterer Vorzug, welcher besonders für Kämme von Wichtigkeit ist, ist die Eigenschaft, sich nicht elektrisch zu laden. Bekanntlich sind für Damen mit sehr trockenem Haar Hartgummi- oder Zelluloidkämme nahezu unverwendbar, da solche Kämme so stark elektrisch werden, daß sie die einzelnen Haare anziehen und ein Umwickeln der Kammzähne verursachen, so daß die Haare dann beim Kämmen ausgerissen werden. Galalithkämme weisen diesen Uebelstand, wie erwähnt, nicht auf. Als Hauptmangel des Galaliths ist besonders zu erwähnen, daß es nicht unbedeutend hygroskopisch ist. Bei Wasseraufnahme verändern die aus Galalith hergestellten Gegenstände teilweise ihre Form, sie verziehen sich; dieser Uebelstand macht das Material z. B. für die in der Möbelindustrie teilweise verwendeten Intarsien oder zum Furnieren von Gegenständen nahezu unbrauchbar. Ein weiterer Mangel des Materials, welcher aber wohl nur für die Hersteller und Weiterverarbeiter von Bedeutung ist, ist der Umstand, daß sich Galalith nicht — wie Hartgummi oder Zelluloid — leicht in Form pressen läßt. Das gehärtete Galalith ist für solche

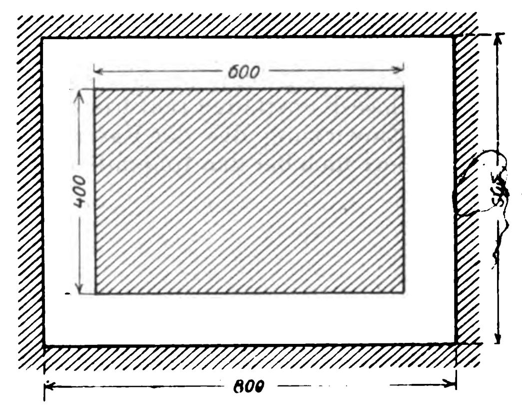
Pressungen zu hart und zu spröde und das ungehärtete reißt bei Trocknung der Gegenstände infolge der damit auftretenden Materialspannung bei Einziehung des Wassers.

Das Galalith besteht, abgesehen von geringfügigen Beimengungen von Farbstoffen, ausschließlich aus dem Kasein der Magermilch. Das zur Fabrikation verwendete Kasein muß besonders sorgfältig aus reiner, süßer Magermilch, welche durch Zentrifugieren vollkommen entfettet ist, gewonnen werden. Die Ausfällung des Kaseins aus der Milch muß unter Beachtung verschiedener spezieller Einzelheiten mit Lab, also nicht mit Säure erfolgen, und darf das nasse Kasein nicht in Fäulnis übergegangen sein. Von dieser Vorbehandlung, bezw. von der genauen Einhaltung der Einzelheiten in der Gewinnung des Rohproduktes hängt es ab, ob ein in jeder Hinsicht brauchbares Resultat erzielt wird. Säurekasein oder solches, welches vor der Trocknung faulte, ist zur Galalithfabrikation unbrauchbar.

Das ausgefällte Kasein oder der Quark, wie es in der Molkerei gewöhnlich bezeichnet wird, wird nach dem Abtropfen der Molke auf mit Stoff bespannten Horden in mässig erwärmtem Luftstrom, welcher durch einen Filter zu leiten ist, damit keine Staub- und Schmutzteilchen in das Material hineingetragen werden, gut getrocknet, so daß ein nachheriges Faulen des Materials unter keinen Umständen zu befürchten ist. In diesem getrockneten Zustande kommt das Kasein verpackt in saubere, staubdichte Säcke in den Handel. — Die weitere Behandlung des Rohproduktes, also die eigentliche Galalithherstellung, vollzieht sich in nachfolgend beschriebener Weise: Das Rohkasein, welches eine Stückgröße von 8—12 mm und hellgelbe, bernsteinartige Farbe aufweist, wird vor der Verarbeitung nochmals einer genauen Durchsicht unterzogen und evt. Fremdkörper, Holzteilchen etc. sorgfältig ausgelesen; sodann wird das Kasein auf einer Riffelwalzenmühle auf grobem Gries vorgebrochen; der Gries wird dann auf Porzellanwalzenmühlen, etwa auf die Feinheit von griesigem Mehl gebracht. Dieses Feinmahlen darf nicht auf Stahl- oder Hartgußmühlen vorgenommen werden, da einesteils hierdurch die Farbe des Produktes leiden würde und anderenteils Stahl- oder Hartgußwalzen nach sehr kurzer Zeit zu glatt werden würden, was die Leistung der Mühle sehr rasch stark herabmindert. Die groben Teile des Kaseins werden, sobald das Produkt die Porzellanmühle passiert hat, durch geeignete Siebeinrichtungen von dem Mehle getrennt, um den Mühlen aufs neue zugeführt zu werden. Das zu Mehl verarbeitete Kasein wird nun zweckmäßig in reinem glatt gehobeltem Holzbehälter bis zur Weiterverarbeitung trocken aufbewahrt. Das Mehl ist im trockenen Zustande unbegrenzt haltbar, und kann in entsprechenden Holzsilos ein größeres Quantum in Vorrat gehalten werden, ohne daß ein Verderben zu befürchten ist. Das Mehl wird nun vor der Weiterverarbeitung mit einem bestimmten Quantum Flüssigkeit versetzt. Das angefeuchtete Mehl muß nun aber in längstens 10—12 Stunden verarbeitet werden, da das Kasein jetzt, vermischt mit der Flüssigkeit, zum Faulen neigt, wodurch es zur Weiterverarbeitung unbrauchbar wird. Dieser Vorgang ist durch den nahezu sofort auftretenden üblen Geruch leicht erkennbar. Die Flüssigkeit enthält zweckmässig im aufgelösten Zustande die entsprechende Farbe, welche die fertigen Artikel aufweisen soll. Die Menge der zuzusetzenden Farbstoffe ist vorher durch Laboratoriumsversuche genau festzustellen. Ebenso ist darauf zu achten, daß die verwendeten Farben möglichst lichtecht sind, sowie daß sie durch das später folgende Härtebad nicht angegriffen werden.

Der nun folgende Prozeß ist für die Herstellung des Galaliths von außerordentlicher Wichtigkeit. Das Kaseinmehl hat nach dem Vermengen mit der erforderlichen Flüssigkeit noch immer den Charakter von vollkommen trockenem Mehl, da dasselbe die zugesetzte Flüssigkeit vollkommen aufnimmt; es tritt hierdurch nur ein Quellen der einzelnen Teilchen ein. Das Vermengen des Kaseinmehles mit der Flüssigkeit erfolgt mit geeigneter Mischmaschine. Das angefeuchtete Mehl muß nun durch ein geeignetes Verfahren aus der Pulverform in eine plastische Masse überführt werden. Um dies zu erreichen, ist es nötig, die Masse einem gleitenden Druck auszusetzen, also gewissermaßen ein Prozeß, welcher einem Mischen und Auseinanderfließen der einzelnen Teilchen unter höherer Pressung gleichkommt. Eine einfache Pressung, auch wenn dieselbe sehr hoch getrieben wird, führt nicht zu einem befriedigenden Resultat, da sich die Teilchen dann nicht genügend verbinden und die Masse brüchig und unhomogen bleibt. Diese erforderliche gleitende Pressung des Kaseins erfolgt auf einfache Weise durch eine im heizbaren Zylinder langsam rotierende Stahlschnecke. Aehnliche Einrichtungen werden in der Gummiindustrie zur Herstellung von Schläuchen verwendet. Diese Schneckenpressen verwandeln das angefeuchtete Mehl in eine im angewärmten Zustande verhältnismäßige weiche plastische Masse von Stab- oder Röhrenform und beliebigem Querschnitt. Um aus diesen Stäben Platten zu bilden, werden dieselben unter kräftigen, angewärmten hydraulischen Pressen weiter verarbeitet und bilden dann die gewünschten Platten.

Eine weitere Methode, das pulverförmige Kasein in plastische Form zu überführen, ist folgende: Das angefeuchtete Mehl wird in einer Form aufgeschüttet und auf angewärmten hydraulischen Pressen niedergedrückt. Es entsteht nun, z. B. entsprechend der verwendeten Form eine Platte von 600 × 800 mm und 20 mm Stärke; diese Platte weist nun noch eine sehr unhomogene Struktur auf. Nun wird dieselbe in der Mitte geteilt, so daß 2 Platten von 600 × 400, bei 20 mm Stärke entstehen.



Diese Platten werden nun, wie aus obiger Skizze ersichtlich ist, in einer Form von derselben Länge und Breite, aber nur der halben Stärke weiter verpreßt. Hierdurch entsteht die erforderliche gleitende Pressung, also ein Auseinanderfließen der Masse unter Druck. Nach Bedarf kann nun dieses oben beschriebene Verfahren so oft wiederholt werden, bis die Masse die gewünschten Eigenschaften aufweist. Das getrocknete Kasein wird nun sofort den Härtebädern zugeführt. Aus den Platten werden häufig schon im ungehärteten Zustande Gegenstände ausgestanzt, welche dann ebenfalls in die Härtebäder gebracht werden. Ungehärtete Masse wird nach kurzer Zeit unbrauchbar und springt bei fortschreitender Austrocknung wie ungekühltes Glas.

Das Härten des Galaliths erfolgt durch die Einwirkung von Formaldehyd auf das Kasein, und wird dasselbe zu diesem Zweck in eine wässerige Lösung von bestimmter Konzentration eingesetzt. Die Behälter für die Härtebäder bestehen aus langen, gewöhnlichen

gemauerten Reservoiren von ca. 1 qm Querschnitt; diese Behälter sind im Inneren mit Asphalt ausgekleidet. Die Konzentration der Härteflüssigkeit muß fortgesetzt genau kontrolliert werden, da sich dieselbe besonders durch Ausscheiden von Paraformaldehyd rasch verändert. Zweckmässig werden die Ungleichmäßigkeiten in den Härtebädern durch eine kontinuierliche Zirkulation ausgeglichen.

Die Härteräume müssen hoch und luftig sein, und ist für mäßige Heizung und energische Lüftung zu sorgen, da sonst durch den dem Formaldehyd eigenen unangenehm stechenden Geruch die in diesem Raum beschäftigten Arbeiter stark belästigt werden; besonders da sie dann an Erkrankungen der Schleimhäute zu leiden haben. Die Hände der Arbeiter sind durch Gummihandschuhe vor der Einwirkung der Bäderflüssigkeit zu schützen. Die zu härtenden Gegenstände werden auf geeigneten Holzhorden in die Flüssigkeit eingesetzt. Die Platten werden so in die Bäder gestellt, daß die Flüssigkeit von allen Seiten auf dieselben einwirken kann, dürfen also nicht etwa aufeinandergeschichtet werden. Die Härtedauer ist von der Stärke der zu härtenden Artikel abhängig und schwankt zwischen zwei Wochen bis einem halben Jahr. Es ist also für Waren von größerer Dicke mit einer ziemlich langen Lieferzeit zu rechnen. Nach Beendigung des Härteprozesses wird das Galalith auf Horden im warmen Luftstrom getrocknet; die Dauer des Trocknens ist natürlich wieder von der Dicke der Stücke abhängig. Durch das Härten hat das Galalith Eigenschaften angenommen, welche überhaupt erst seine Verwendungsmöglichkeit ergeben; durch die Einwirkung des Formaldehyds ist es besonders im Bezug auf das Aussehen und die Festigkeit dem Naturhorn sehr ähnlich, nur fehlen ihm die bei dem Naturhorn charakteristischen Schichtungen. Vor allen Dingen ist die außerordentliche Sprödigkeit des ungehärteten Materials nahezu verschwunden, ebenso die Quellbarkeit. Das Galalith ist durch das Härten wasserunlöslich geworden. Von Oel, Alkohol, Aether usw. wird es nicht mehr angegriffen.

Wie schon eingangs erwähnt, nehmen die aus Galalith gefertigten Gegenstände, wie wohl die meisten plastischen Massen (Kautschuk nicht ausgeschlossen) noch immer geringe Mengen von Wasser auf, besonders an den nicht polierten Flächen. Diese Wasseraufnahme hält sich aber immerhin in verhältnismäßig kleinen Grenzen und wird die Verwendungsmöglichkeit dadurch kaum beeinträchtigt.

Die Weiterverarbeitung des gehärteten Galaliths erfolgt im allgemeinen in derselben Weise, wie die des Hartgummis. Da das Galalith außer Kasein keine Bestandteile enthält, werden die bei der Verarbeitung verwendeten Schneidewerkzeuge nicht so schnell stumpf, wie z. B. die zur Verarbeitung von Hartgummiartikeln, besonders von billigen Hartgummiartikeln, die ja bekanntlich Spuren von Schleifsteinstaub enthalten, verwendeten Werkzeuge.

Das Hauptabsatzgebiet für die Galalithindustrie ist das Drechslergewerbe, besonders Gablonz mit seinem riesigen Bedarf an derartigen Materialien. Eine weitere große Verwendung findet dasselbe für die Kammfabrikation, und da daraus gefertigte Kämme billiger als andere bessere Kämme sind und das Material auch die eingangs erwähnten Eigenschaften in Bezug auf Elektrischwerden aufweist, bietet die Kammindustrie der Galalithfabrikation einen großen Absatz. Im beschränkten Masse wird es auch in der Elektrotechnik verwandt. Nahezu ohne Konkurrenz ist das Galalith aber für die Herstellung des weißen Belages der Klaviertasten, da es natürlich viel billiger als Elfenbein ist und nicht wie dieses künstlich gebleichte Material im Laufe der Zeit gelb wird. Auch die Knopfindustrie hat dem Galalith ihr Interesse zugewandt. Sicher läßt es sich noch für eine große Zahl von Artikeln verwenden, für welche es jetzt noch kaum zur Anwendung gekommen ist.

Die Herstellung von Leim und Gelatine.

Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Halen.
Mit 8 Figuren.

(Fortsetzung.)

Zur Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochenmehl empfehlen Dr. Hermann Hilbert und die Bayerische Aktien-Gesellschaft für Chemische und Landwirtschaftlich-Chemische Fabrikate in Heufeld (Oberbayern) die aus folgendem ersichtliche Vorrichtung. Wie Fig. 5 zeigt, besteht diese Vorrichtung aus der mit Einlaßhahn d und Auslaßhahn versehenen Trommel a, deren drehbare Achse f hohl und mit Bohrungen ausgestattet ist. Mannlöcher c und d dienen zum Ein- und Ausbringen des Materials.

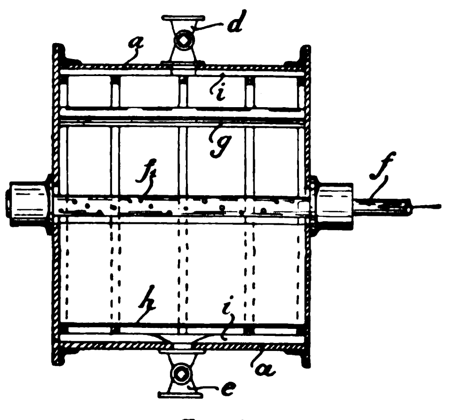


Fig. 5.

g sind im Innern der Trommel vorgesehene Rührleisten. Ueber einem Teil der Trommelwandung befindet sich der Siebboden h und unter diesem der Hohlraum i; letzterer steht mit dem Hahn e in Verbindung. Die Trommel ist mit Holz ausgekleidet. In der Trommel werden nicht nur das Ausziehen des Knochenmehles, sondern auch die anderen zur Gewinnung des Leimes notwendigen Operationen ausgeführt. Bei der Herstellung von Leim oder Gelatine wird das Knochenmehl zuerst unter Drehung der Trommel mit Wasser kurze Zeit behandelt und hierauf die Trommel so gestellt, daß das Mehl auf dem Siebboden aufliegt und nach der Oberfläche zu noch ein gutes Stück über die Ränder des Siebes hinaus die Trommel füllt. Alsdann führt man durch die hohle Achse Druckluft ein, die die Flüssigkeit durch das Mehl hindurchpreßt. Das Wasser wird durch Hahn e abgezogen. Darauf führt man zwecks Entleimung Dampf ein. Die Leimbrühe wird ebenso abgezogen. (D. R.-Patent Nr. 168304, schweizer. Patent Nr. 32562.)

Eine andere Vorrichtung zur Gewinnung von Leim und Gelatine aus Knochenmehl der genannten Erfinder besteht in einem Gefäß mit Rührwerk, dessen mindestens eine Gruppe von Zinken tragenden Rührwerksarmen anhaltbar sind. (Schweizerisches Patent Nr. 27930.)

Gleichfalls mehl- oder griesförmiges Leimgut soll

in den Vorrichtungen von Otto Schneider in München-Gern auf Leim und Gelatine verarbeitet werden. Die dem genannten Erfinder durch D. R.-Patent-Nr. 185292 (französ. Patent Nr. 380033, britisches Patent Nr. 19848/1906, österr. Patent Nr. 33073, schweizerisches Patent Nr. 38806) geschützte Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß in ihr den Rohmaterialien eine horizontale, spiralförmige Bewegung erteilt wird, wobei die Wasserteilchen mit den leimgebenden Substanzen Wirbel ausführen, durch die das Material gezwungen wird, dauernd an der Heizfläche vorbeizustreichen. Dadurch soll nicht allein die Entleimung schnell bis zur äußersten Grenze ermöglicht, sondern auch der Bedarf an Kraft und Dampf auf ein verhältnismäßig geringes Maß beschränkt werden. Die Vorrichtung besteht aus den zylindrischen Rohren c^1, c^2 (vgl. Fig. 6), die horizontal befestigt und mit einer unten angebrachten Heizvorrichtung versehen sind. Letztere kann in Form eines Dampfmantels oder als direkte Heizung eingerichtet sein. Der Heizmantel kann auch die Rohre ganz umgeben. Die Rohre c^1 c^2 sind an den Enden mit Bogenstücken d^1, d^2 ausgestattet, in denen sich oben und unten die Mannlöcher e^1, e^2 zur Füllung

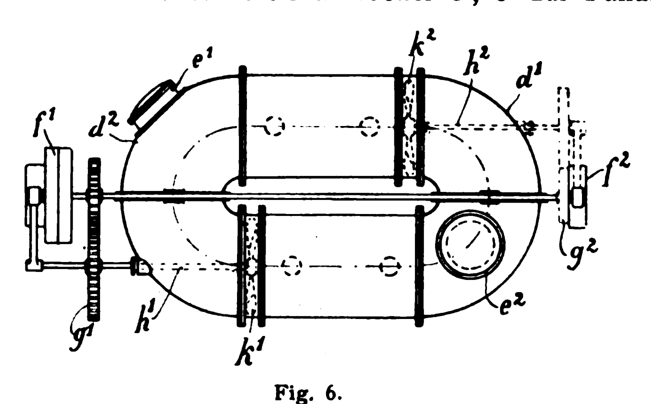


Fig. 6.

oder Entleerung des Apparates befinden. An den Bogenstücken oder auch nur an einem derselben sind Vorgelege f^1, f^2 mit Zahnrädern g^1 g^2 vorgesehen, die je eine Welle h^1, h^2 treiben. An diesen letzteren befindet sich je ein schiffsschraubenähnliches Flügelrad k^1, k^2. Durch die in bestimmter Geschwindigkeit sich drehenden Flügelräder wird mit erhitztem oder überhitztem Wasser ein horizontaler, in sich wirbelnder Kreisstrom erzeugt, der die feinst zerteilten Rohmaterialien in stetem wirbelndem Kreislauf an den Heizflächen dauernd vorübertreibt. Werden die Rohre mit gegen Säure beständigem Material (Holz, Aluminium, Blei usw.) ausgekleidet, so kann man die Knochen im Apparat auch mazerieren und waschen. Eventuell wendet man Druck oder Luftleere an. Der Apparat läßt sich durch einfaches Einfügen weiterer Rohre leicht vergrößern. Später (D. R.-Patent Nr. 191553) ordnete Schneider in der ringförmigen Leitung beliebig viele Siebe an, wodurch das Leimgut in dünner Schicht ausgebreitet und diese abwechselnd der Einwirkung von Dampf und heißem oder überhitztem Wasser ausgesetzt werden kann. Sodann gab er der das Leimgut aufnehmenden mit aufklappbaren Siebböden versehenen ringförmigen Leitung eine von der horizontalen abweichende Lage und ordnete die beiden Rohre konzentrisch zueinander an, wobei beide an ihren Enden miteinander in Verbindung stehen (D. R.-Patent Nr. 196619). Die Vorrichtung zeigte alsdann die aus Fig. 7 ersichtliche Gestalt. c^1, c^2 sind die beiden zylindrisch, konzentrisch zueinander angeordneten Rohre, zwischen denen ein ringförmiger Zwischenraum verbleibt. i ist der in den Boden i^1 auslaufende Heizmantel des Rohres c^2; das Rohr c^1 ist durch die beiden kappenförmigen Teile d^1, d^2 nach außen verschlossen. d^2 besitzt Füße z, mit denen die

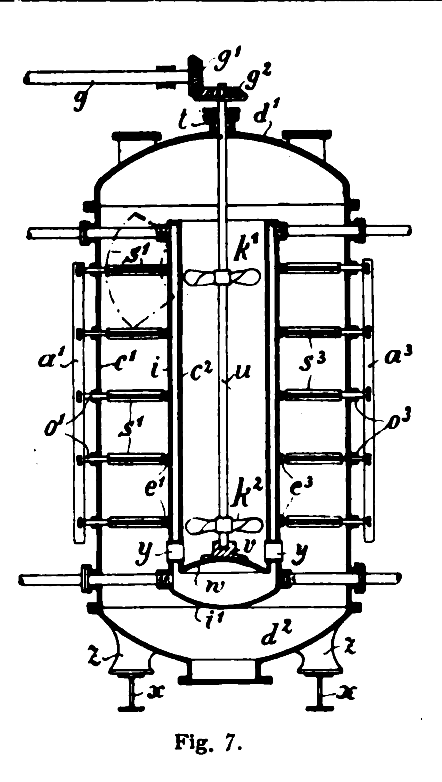


Fig. 7.

ganze Vorrichtung auf den Trägern x, x ruht. c^2 läuft unten in den bodenförmigen Teil w aus, auf dem sich das Lager v für die Welle n der Schraubenflügel k^1, k^2 befindet und steht durch Stutzen y mit dem ringförmigen Raum von e^1 in Verbindung. Auf der bei t ihr Halslager findenden Welle u ist das konische Rad g^2 befestigt, das von dem konischen Rade g^1 der Antriebswelle seine Drehbewegung erhält. In dem von beiden Rohren gebildeten Raume befinden sich Siebe (s^1, s^3). Diese sind mit je einer Stange starr verbunden, die bei e^1, e^3 an der äußeren Wandung von i drehbar gelagert sind. o^1, o^3 sind durch c^1 hindurchreichende Stopfbüchsen. Hebel und Stangen gestatten die Siebböden auf- und abzuklappen (vergl. die strichpunktierte Zeichnung). Bei Inbetriebsetzung der Vorrichtung werden die Siebe in die angedeutete Lage geklappt, dann füllt man den Apparat mit kaltem Wasser ziemlich ganz an, worauf man zwecks Erzeugung des Kreislaufes des Wassers die Schraubenflügel k^1, k^2 laufen läßt. Das Mehl wird allmählich eingeschüttet und entsteht nun in dem Apparat ein wirbelnder, gleichmäßiger Strom von Mehl und Wasser. Zwecks Absitzenlassens des Leimgutes auf den Siebböden rückt man die Antriebswelle g aus, unterbricht dadurch die Drehbewegung der Welle u und bringt die Siebböden in die vorgezeichnete Lage, worauf man nach Ablassen des Wassers Dampf auf das Leimgut einwirken läßt. Nach dem Hochklappen der Siebe wird das Mehl eventuell mit heißem Wasser behandelt und dann von neuem auf den horizontal eingestellten Sieben ausgebreitet.

Hier ist auch der Maschine zur Herstellung von Gelatine aus Fellen oder Häuten von William Cormack in Eskbank und James Gray Flowerdew Lowson in Palton (Schottland) zu gedenken, die den Gegenstand des schweizerischen Patentes Nr. 27392 (französ. Patent Nr. 326095) bildet und aus einer mit einer Zuleitung für das Lösemittel verbundenen Zentrifuge besteht, in der die Gelatine gelöst und aus der sie während des Betriebes abgezogen werden kann. Zweckmäßig ist die Zuleitung zur Zentrifuge als Dampfrohr ausgebildet, in das ein Rohr zur Zuführung von heißem Wasser einmündet.

Der Apparat von Ludwig Thiele in Holland (Michigan) zur Gewinnung von Gelatine und Leim aus solche enthaltenden Materialien besteht im wesentlichen

aus einem dampfdichten Behälter, einem mit Oeffnungen in den Wandungen ausgestatteten Einsatz zur Aufnahme der Rohmaterialien, einem in das Gefäß Wasser führenden Rohr mit Brause, einem feine Dampfstrahlen liefernden Rohr, einer Dampfheizvorrichtung, die das Wasserrohr zum Teil umgibt und einem Dampfzuführungsrohr (amerikanisches Patent Nr. 989826).

Zwecks schneller Extraktion und damit Gewinnung eines tadellosen Produktes wendet Joseph Lehmann in Paris eine kontinuierlich rotierende archimedische Schraube aus perforiertem Material, Drahtgeflecht oder dergl. an, die an dem einen Ende die zu extrahierenden Stoffe aufnimmt und sie durch das kochende Wasser führt, während am anderen Ende die unlöslichen Rückstände durch spiralförmige Flügel nach außen entleert werden (D. R.-Patent Nr. 218442, schweizerisches Patent Nr. 45131, französisches Patent Nr. 398598).

Ferner können auch die auf dem einen oder anderen der angegebenen Wege erhaltenen unreinen Leim- oder Gelatinelösungen mit Hilfe der aus folgendem ersichtlichen Verfahren veredelt (gebleicht, geklärt) werden.

So empfahl Dr. Georg Kassner in Breslau mangansauren Baryt zum Bleichen dieser Lösungen, indem er letzteren fein gepulverten mangansauren Baryt zumischte und darauf unter beständigem Einleiten von Kohlensäure auf etwa 100° C. erwärmte (D. R.-Patent Nr. 31666).

Zink und Oxalsäure sind die Mittel, die nach J. Widmer in Wiesbaden eine Leim- oder Gelatinegallerte außerordentlich gut zu bleichen vermögen (D. R.-Patent Nr. 48146).

Weiterhin hat Peter Cooper Hewitt in New-York in Vorschlag gebracht, Leimbrühen in der Weise zu reinigen, daß man ihnen eine eventuell albuminhaltige Lösung von Kasein zusetzt und letztere unter fleißigem Umrühren des Gemisches durch Neutralisieren eventuell unter gleichzeitigem Erhitzen zum Gerinnen bringt. Das ausscheidende Kasein verbindet sich mit den Verunreinigungen des Leims und schlägt sie nieder. Die Lösung wird alsdann mit schwefliger Säure oder hydroschwefliger Säure gebleicht. (D. R.-Patent Nr. 85340, britisches Patent Nr. 13369/1894, amerikanisches Patent Nr. 522831.)

Um den Leim von sämtlichen Verunreinigungen (Salze, Proteinstoffe, Nukleoproteide, Seifen, reduzierende Substanzen) zu befreien, löst Dr. W. S. Sadikoff in Petersburg den Leim zunächst in kalten, gesättigten, ihn nicht fällenden Neutralsalzen (Kochsalz, Chlormagnesium, Salmiak, Kalisalpeter, Natronsalpeter, Rhodansalze usw.) und fällt ihn alsdann mit Säure. Der entstehende Niederschlag wird gewaschen, in saure alkoholische Lösung gebracht und aus dieser durch Neutralisation niedergeschlagen und gewaschen (D. R.-Patent Nr. 166904, britisches Patent Nr. 24984/1905, französisches Patent Nr. 356849).

Klare Gelatine soll man ferner nach Dr. Siegfried in Leipzig dadurch gewinnen, daß man die wässrigen Lösungen der trüben Gelatine mit Aetzalkalien, Ammoniak oder wasserlöslichen organischen Basen (Aethylamin) oder den Alkali- bezw. Ammoniaksalzen mischt und von den entstandenen Niederschlägen trennt (D. R.-Patent Nr. 185862).

Das basische Zinksalz der Formaldehyd-Sulfoxylsäure (mit oder ohne Zusatz von organischen oder anorganischen Säuren) dient ferner nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. zum Bleichen von Leim (D. R.-Patent Nr. 187261, britisches Patent Nr. 4049/1907, französisches Zusatz-Patent Nr. 7362, amerikanisches Patent Nr. 867167, österreichisches Patent Nr. 33806). Darnach soll der Leim oder die Leimbrühe auf etwa 100° in einem Siedekessel erhitzt und dann unter Umrühren das genannte, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Salz eingetragen werden. Nach wenigen Minuten ist die Bleichung erfolgt. Auf einen Sud, der etwa 1000 kg fertige Leimgallerte ergibt, rechnet man 2 kg des Salzes.

Eduard Hauck in Altenburg (Sachsen-Altenburg) verbindet die Extraktion des Leims mittels schwefliger Säure mit der Klärung durch ein Klärsalz (schwefelsaure Tonerde, Alaun, phosphorsaurer Kalk). Alsdann wäscht man bis zur Neutralität aus (D. R.-Patent Nr. 234859).

Sodann behandelt Adolf Aecker in Graz die Leimlösungen unter Umrühren und Erwärmen mit Bariumsuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, worauf er die erhaltenen Niederschläge abtrennt und die Lösung zur Trockne eindampft (österreichisches Patent Nr. 11491).

Bleisubazetat (entstanden durch Einwirkenlassen von Bleizucker auf Bleikarbonat) verwendete John Ernst Kunitz in Santa Cruz (Kaliforn.) zur Behandlung der heißen Leimlösungen, die er alsdann in kaltem Zustande auf durchlochte Gestelle ausbreitete und schwefelte (amerikanisches Patent Nr. 540500).

Zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Bariumkarbonat versetzte Gian Battista Mario Spigno in Genua Leim- oder Gelatinelösungen und bewirkte auf diese Weise eine glatte Entkalkung. Das Absetzen des Kalziumkarbonats geht beim Rühren der Masse vor sich, worauf er filtriert und dekantiert (österreichisch. Patent Nr. 40839, französisches Patent Nr. 397804).

Louis Lefranc und Jacques Lefranc raffinieren Leim, Gelatine und Ossein in der Weise, daß sie diese erst der Einwirkung von naszierenden Sauerstoff (aus Wasserstoffsuperoxyd, Bleidioxyd, Permanganat usw.), dann derjenigen schwefliger Säure in Gegenwart von Zink, weiterhin derjenigen von Flußsäure aussetzen und schließlich mit Basen oder Karbonaten der Erdalkalien behandeln (französisches Patent Nr. 420726).

Ferner ist hier das Verfahren von John Henry Utley in Camden (New-Yersey) zu nennen. Dieser filtriert die zu bleichenden Gelatine- oder Leimlösungen durch mit Wasserdampf oder heißem Wasser behandelte Holzkohle (britisches Patent Nr. 28297/1909, französisches Patent Nr. 410111). Eine weitere Ausbildung des in den genannten Patentschriften angegebenen, zur Ausführung des erwähnten Verfahrens geeigneten Apparates zeigt die britische Patentschrift Nr. 14360/1910 (französisches Zusatzpatent Nr. 12769) des zuletzt genannten Erfinders.

Farblosen Leim endlich erhält Joseph Lehmann in Paris dadurch, daß er in einem geeigneten Apparat das Leimgut der Einwirkung von heißem Wasser aussetzt und die erhaltenen Lösungen filtriert (britisches Patent Nr. 1865/1909, amerik. Patent Nr. 964980).

Eine Reihe von Apparaten sind konstruiert worden, um die Schwierigkeiten des Trocknens des Leims bezw. der Gelatine zu überwinden.

So lernen wir aus der Patentschrift Nr. 17365 (H. Scheidemantel in Landshut [Bayern]) einen Apparat kennen, in dem die Leimrahmen auf beweglichen Rollwagen untergebracht werden. Zum Trocknen dient heiße Luft, die so zugeführt wird, daß der trockenste Leim der stärkst erwärmten Luft entgegengeführt wird. Dadurch wird erzielt, daß eine erhöhte Temperatur angewendet werden kann. Die Rollwagen sind in einem anschließenden, engen Schlauch untergebracht, so daß eine große Luftgeschwindigkeit bei relativ kleinen Mengen entstehen muß und andererseits durch kleine Oberflächen die Wärmeverluste durch Leitung und Strahlung vermieden werden. Zweckmäßig ist der Apparat so konstruiert, daß eine Vortrocknung des Leims mit atmosphärischer Luft in beliebigem Umfang erfolgen kann.

Der Trockenapparat von F. Kranseder und A. Lentsch in München für Leim- oder Gelatineblätter besteht aus einem mehrere Etagen aufweisenden Behälter, durch den durch einen Ventilator Luft zum Trocknen hindurchgesaugt wird (britisch. Patent Nr. 20755/1891).

Peter Cooper Hewitt in New-York behandelt heiße Leimlösung zwecks Gelatinierung, indem er sie mit Hilfe mehrerer Zylinder durch Einwirkung gekühlten Leimes kühlt (D. R-Patent Nr. 81285, britisches Patent Nr. 11426/1894, amerikanisches Patent Nr. 521371).

Thomas Lomas in South Down (Devon Engl.) trocknet Gelatine in der Weise, daß er die Gelatine in dickflüssigem Zustande durch eine gelochte Platte preßt und darauf unter den Einfluß von Hitze bringt. Der zum Zerteilen der Gelatine erforderliche Apparat besteht aus zwei aufrecht stehenden, miteinander verbundenen und im Kreise drehbaren Zylindern, die unter einer mit drei Oeffnungen versehenen Platte so angeordnet sind, daß sich die Zylinder mit zweien der Oeffnungen decken können. Ein über der mittleren Oeffnung montierter Kolben wird in dem jeweils unter dieser befindlichen gefüllten Zylinder auf- und niederbewegt, um den Inhalt aus diesem Zylinder durch eine Oeffnung in der Grundplatte in das Austrittsrohr, das an seiner Mündung mit gelochten Platten versehen ist, zu pressen, so daß die Gelatine in Form von Streifen aus der Presse austritt und gleichzeitig der zweite Zylinder gefüllt wird (D. R.-Patent Nr. 112117, britisches Patent Nr. 1263/1899).

Einen Zusatz von Benzin, Terpentinöl oder anderen flüchtigen, Leim und Gelatine nicht verändernden Körpern, deren Siedetemperatur über 100° C. liegt, gibt Dr. Hermann Heyne in Landshut (Bayern) den Leim- und Gelatinelösungen, ehe er sie auf heißen Flächen, Dampfwalzen u. dgl. trocknet (D. R.-Patent Nr. 57706).

Zwecks raschen Erstarrens lassen Schill & Seilacher in Stuttgart die flüssige Gelatine in auf dünnbreiige Konsistenz abgekühlter Form aus einem mit Ausflußöffnung versehenen Kasten mittels Druckwirkung austreten und auf eine Unterlage in regelbarer Schichthöhe aufströmen. Dadurch werden Platten jeglicher Dicke erzeugt ohne daß sie auf der Unterlage zerreißen. Zweckmäßig wird der Boden des Aufnahmebehälters angewärmt, um das Abfließen der breiigen Masse zu erleichtern (D. R.-Patent Nr. 119022, österr. Patent Nr. 4937, schweiz. Patent Nr. 21459, britisches Patent Nr. 16306/1900. Ferner bringen die Genannten die flüssige Gelatine auf ein Metalltransportband auf, das über und unter Kühlbehältern, als welche auch die zum Tragen des Bandes dienenden Scheiben ausgebildet sein können, hinweggeführt wird (D. R.-Patent Nr. 119477).

John A. Just in Syracuse (New-York) kocht die Leim- oder Gelatinelösungen, bis sie 45—50% an Leim bezw. Gelatine enthalten, worauf die Trocknung bei 176° F. vorgenommen wird (amerikanisches Patent Nr. 536633).

Die kontinuierliche Herstellung von stab- oder streifenförmigem Leim führt Lovell Lazel Kelsey in Guilford (V. St. A.) in der Weise durch, daß er in fortlaufender Folge heißflüssige Leimmasse plötzlich in einen zähflüssigen, halbfesten Zustand versetzt und gleich darauf in mehrere, einem Trockenmedium auszusetzende Streifen oder Stäbe zerlegt (D. R.-Patent Nr. 126608, britisches Patent Nr. 17966/1900, amerikanisches Patent Nr. 669379).

Fig. 8 zeigt ferner eine Vorrichtung Kelseys zum ununterbrochenen Trocknen von Leimprodukten, bei der eine Transportvorrichtung die Leimlösungen aus dem Herstellungsapparat aufnimmt, sie kontinuierlich durch einen Kühlraum führt und schließlich in völlig trockenem verkaufsfähigem Zustand abliefert (D. R.-Patent Nr. 136334, britisch. Patent Nr. 15856/1901, amerikanisches Patent Nr. 660379). Die Vorrichtung besteht aus dem am offenen Ende 2 offenen Gehäuse 1, das am anderen Ende mit einem Flügelventilator 3 ausgestattet ist. Der durch diesen Ventilator in dem Behälter 1 erzeugte Luftstrom wird durch geeignete Kühlschlangen 4 oder dergl. auf der richtigen, niedrigen Temperatur und Trockenheit erhalten. Zwei endlose Gelenkketten 6, die über Kettenräder 7, 8, 9 und 10 laufen, stellen die Transportvorrichtung vor. Der Antrieb der Ketten geschieht durch Räder 9, die durch geeignete, auf dem Gehäuse gelagerte Kegelräder angetrieben werden. Die Vertikalwellen 11 besitzen an ihren oberen Enden Schneckenräder 19, die durch Schneckenspindeln bewegt werden, die auf der Querwelle 21 sitzen. Um ein Lockern der Gelenkketten 6 zu verhindern, sind Spannhebel vorgesehen, auf deren Stützpunkten 6a die Kettenräder 8 gelagert. Die Spannhebel besitzen Arme, die mit am Gehäuse befestigten Federn verbunden sind. Mittels dieser federnden Hebel werden alle Kettenräder stets in straffem Eingriff mit den Ketten gehalten. Die Netzemulden 28 sind mit den Ketten verbunden und besitzen Räder, die auf Schienen 29 laufen, die mit gelenkigen Zungen 30 und 31 versehen sind. Letztere gestatten den Mulden abwechselnd von einer Transportreihe auf die andere zu gehen. Die Gelenkketten bewegen sich in der durch Pfeile angedeuteten Richtung und wenn die Mulden gegen die Führungen 37 stoßen, so gleiten sie an diesen herunter, öffnen dabei die Zungen 30 und gehen durch die dadurch entstandenen Oeffnungen in den Schienen auf die nächst niedrigen Schienen. Hierauf schließen sich die Zungen selbsttätig. Die Mulden bewegen sich dann in entgegengesetzter Richtung bis zu den Zungen 31 usw. Am Ende der untersten Schiene werden die Mulden in den Behälter 46 entleert und zwar mittels der auf der Welle 39 befestigten Arme 38. Die flüssige Leim- oder dgl. Masse wird mittels einer Druckpumpe oder dgl. durch Rohre 50 und 51 den Behältern 48 zugeführt und dort durch den Kühlmantel 47 verdichtet. Dann tritt sie unter Druck durch die Mundstücke 48a in halbfester, zusammenhängender Form aus und fällt in Form von Streifen, Stangen oder Stäben auf die Mulden 28, die sich langsam und beständig durch das Gehäuse bewegen, wobei die Leimprodukte getrocknet werden, indem ihre Feuchtigkeit von dem durch den Ventilator 3 erzeugten und gekühlten Luftstrom aufgesaugt wird.

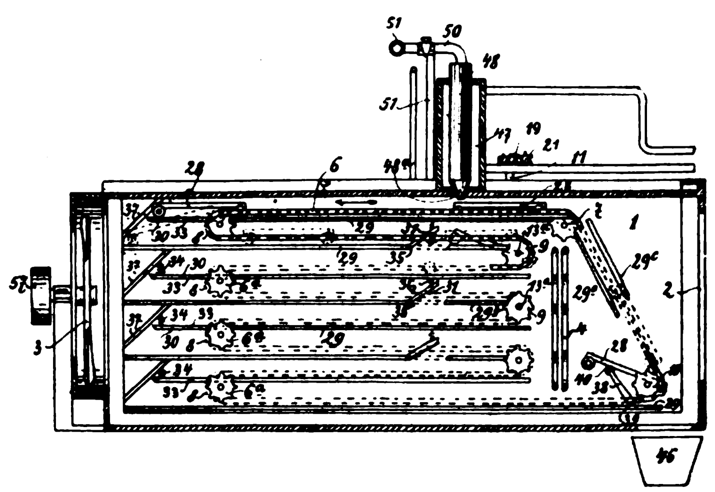


Fig. 8. (D. R.-P. Nr. 136334).

Abhebbare Gelatineschichten (Häute, Films) erhält man nach der Erfindung von Max Kuhnt in Berlin (D. R.-Patent Nr. 134110) dadurch, daß man das flüssige Material auf eine wandernde Unterlage aufträgt,

während diese unter Abwicklung von einem Haspel in wagrechter Ebene geführt wird. Dabei wird die aus tragfähigem Material (z. B. Metallblech) bestehende und mit der Schicht bedeckte Unterlage zusammen mit zwei an deren unteren Längskanten geführten Ketten zur Bildung eines Luft oder Gas hindurchlassenden Abstandes der Windungen auf einen anderen Haspel aufgewickelt, der so gelagert ist und angetrieben wird, daß sein mit der Bewickelung zunehmender Durchmesser die wagerechte Richtung der wandernden Unterlage nicht beeinflußt und die gleichmäßige Bewegung der Unterlage ermöglicht. Die hierzu erforderliche Vorrichtung besteht zweckmäßig aus einem auf der senkrecht beweglich gelagerten Achse des die Bahn aufwickelnden Haspels sitzenden Vollkegel und einem Hohlkegel, deren äußere bezw. innere Kegelflächen mit Spiralgängen versehen sind, die miteinander und mit denen von dem Wickel der Bahnen übereinstimmen, wobei zwei längsweise verschiebbar gelagerte Wellen, die an den Enden Reibungsräder tragen, die auf den Spiralgängen beider Kegel laufen, die Drehung auf die Kegel und somit auf den Haspel übertragen.

Einer innen mit Dampf oder dgl. geheizten, drehbaren Trommel bedient sich Ch. Herbert Parkes in Brookfield (britisches Patent Nr. 1144/1904) zum Eindampfen von Gelatinelösungen.

Weiterhin hat Hermann Schimmel in Groß-Lichterfelde Leim dadurch fertig gemacht, daß er ihn durch einen und denselben Luftstrom, der im Kreislauf abwechselnd Leimentfeuchtungs- und Luftregenerierungsstellen bestreicht, aus dem gelatinösen in den festen Zustand überführt. Am vorteilhaftesten wird das Verfahren so ausgeführt, daß an allen Leimentfeuchtungs- und Luftregenerierungsstellen möglichst gleiche Bedingungen durch den Richtungswechsel des Luftkreislaufes hergestellt werden (D. R.-Patent Nr. 232715, franz. Patent Nr. 428986). Das Verfahren wird in einem geschlossenen Raume durchgeführt, der durch eine Längszwischenwand in zwei Räume geteilt ist. In den beiden letzteren werden Wagen, die die Leimtafeln tragen und zwischen den Wagen transportable Behälter mit hygroskopischen Materialien angeordnet. In der Zwischenwand befindet sich ein Ventilator, der die Luft über die Wagen und die Behälter hinwegzuströmen zwingt.

Endlich trocknet J. Kitsee in Philadelphia Leim in der Weise, daß er den flüssigen oder halbflüssigen Leim in einer dünnen Schicht aus einem Behälter herabfließen läßt, wobei ihm während des Herabfließens die Hauptmenge der Flüssigkeit entzogen wird. Die so gebildeten dünnen Platten werden alsdann auf eine Trommel oder dgl. aufgewickelt und dabei die einzelnen Schichten durch mit Talkum, Magnesia oder dgl. bestreutes Papier vor dem Zusammenkleben geschützt (amerikanisches Patent Nr. 883722).

(Schluß folgt.)

Referate.

C. Harries: Ueber den künstlichen Kautschuk vom wissenschaftlichen Standpunkt. (Vortrag gehalten auf der Jubiläumsgeneralversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Freiburg i. B. 1912.)

Der Vortrag bildet gewissermaßen die Fortsetzung zu dem vom Redner auf einer früheren Generalversammlung des Vereins zu Danzig gehaltenen über die Chemie des natürlichen Kautschuks. Der erste Teil, der eine historisch-kritische Zusammenfassung schon bekannter Tatsachen darstellt, sei an dieser Stelle nur kurz skizziert. Das Ausgangsmaterial zur Bereitung künstlicher Kautschuke ist das seit etwa 50 Jahren bekannte Isopren, sowie seine Homologen, die „Butadiëne". Den ersten Kautschuk aus Isopren haben 20 Jahre später Bouchardat und Tilden erhalten durch Einwirkung von HCl; ihre Priorität wird anerkannt mit dem Vorbehalt, daß es seitdem keinem Forscher mehr gelungen ist, diesen Befund zu bestätigen. Vor etwas mehr als 2 Jahren begannen die Erfolge der exakteren Bearbeitung des Problems seitens der Elberfelder Farbenfabriken und des Vortragenden selbst. Die Ausgangskohlenwasserstoffe wurden leicht und billig zugänglich gemacht und eine Reihe von Methoden zu ihrer Polymerisation aufgefunden. Inwiefern aber diese künstlichen Produkte als wirkliche Kautschuke gelten können, das ließ sich zur Zeit von Bouchardat und Tilden noch gar nicht beurteilen, dafür bietet erst jetzt die Ozonmethode die nötigen Kriterien. Der Vortragende weist kurz hin auf die letzten erfolgreichen Arbeiten mittels dieser Methode auf dem Gebiete der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Zur Charakterisierung als wirklicher Kautschuk gehört außer einem bestimmten Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel vor allem auch eine Reihe ganz bestimmter Eigenschaften des Ozonides; es muß bei der Zersetzung mit H_2O eine Spaltungskurve liefern, wie das natürliche Kautschukozonid und die Spaltungsprodukte müssen in demselben bestimmten Verhältnis wie bei diesem auftreten. Als solche kommen in Betracht bei Isoprenkautschuk: Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, bei Kautschuken aus anderen Butadiënen homologe Verbindungen. — Nach diesen Gesichtspunkten hat sich tatsächlich die chemische Identität des synthetischen Isoprenkautschuks mit dem natürlichen ergeben, was auch in den Kurven überzeugend zum Ausdruck kommt. Der Natriumisoprenkautschuk liefert dagegen eine durchaus abweichende Kurve, wie auch ganz andere Spaltungsprodukte, muß also seiner chemischen Natur nach als ein vom normalen Kautschuk völlig verschiedenes Produkt angesprochen werden, so sehr er ihm auch äußerlich gleicht. Auch der durch Erhitzen von α-Methylbutadiën gewonnene sogenannte Piperylenkautschuk erweist sich unerwarteter Weise als vom Isoprenkautschuk verschieden. Wohingegen die äußerlich so verschiedene Guttapercha bezüglich der Kurve und Spaltungsprodukte dem Kautschuk überraschend ähnlich erscheint.

Die Frage nach der chemischen Konstitution der normalen künstlichen Kautschukarten läßt sich jetzt mit ziemlicher Sicherheit beantworten. Es sind dafür zwei Größen gegeben: Der Abbau des Moleküls über das Ozonid zu 1,4 Dicarbonylverbindungen und der Aufbau aus bekannten Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbildungen. Daraus folgt zunächst, daß das Kautschukmolekül aus 2 oder mehr Isoprenmolekeln unter Aufhebung je einer Doppelbindung entstanden ist und also nur ein ringförmiges Gebilde sein kann, bei dem die Gruppe $CH_3 - \underset{\|}{C} - CH_2 - CH_2 - CH =$ regelmäßig wiederkehrt. Ueber den genaueren Mechanismus dieser Ringschließung gibt das Verhalten des Dimethylbutadiënkautschuks Aufschluß. Bei der Spaltung seines Ozonides erhält man nämlich in der Hauptsache Azetonylazeton, also auch nur 1 Spaltstück, woraus folgt, daß auch hier das Kautschukmolekül symmetrisch sein muß. Dies ist nur möglich, wenn man für das Zusammentreten der Butadiënmoleküle das Thielesche Schema der 1,4 Additionsreaktionen zu Grunde legt

$$\begin{array}{c} CH_2 = \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} - \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} = CH_2 \\ \\ CH_2 = \overset{CH_3}{\overset{|}{CH}} - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} = \underset{CH_3}{\underset{|}{C}} - CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ CH_2 - \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = \overset{CH_3}{\overset{|}{C}} - CH_2 \end{array}$$

„Die Polymerisationsfähigkeit der Butadiëne erscheint also als eine Funktion ihrer konjugierten Doppelbindung im Lichte der Thieleschen Theorie." Hiernach ist es auch ohne weiteres verständlich, daß das Piperylen einen anderen Kautschuk als das Isopren erzeugen muß. Die Methylgruppen sitzen hier an einfach gebundenen, beim Isoprenkautschuk an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Die Frage, welches Ringsystem in den normalen Kautschuken vorliegt, wird in folgender Weise gelöst: Durch die Bildung eines Diozonides $C_{10}H_{16}O_6$, dessen Formel durch zahlreiche Molekulargewichtsbestimmungen erhärtet ist, wird der zweifach ungesättigte Achtring als Grundkörper schon höchst wahrscheinlich. Dem Isoprenkautschuk käme demnach die Formel

$$\left(CH_3 - C \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup CH - CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 - CH \diagup\!\!\diagup \end{array} C - CH_3 \right) x$$

zu, wobei die Größe x noch unbekannt ist, und durch die Einwirkung des Ozons würde das große Molekül depolymerisiert. Daß diese Vorstellung den Tatsachen entspricht, ließ sich im Falle des Butadiënkautschuks nachweisen. Sein Ozonid ist nämlich identisch mit dem des 1,5 Cyclooktadiëns von Willstätter. Die Spaltungskurven zeigen nur eine geringe, innerhalb der Versuchsfehler liegende Abweichung beim ersten Punkt und bei der Spaltung erhält man die gleichen Mengen Succindialdehyd. Nun läßt sich auch die merkwürdige Uebereinstimmung zwischen den Ozoniden der Guttapercha und des Kautschuks erklären. Beide müssen Polymere desselben Grundkohlenwasserstoffes sein. Der Unterschied liegt nur in der Molekulargröße. Der Vortrag schließt mit einem erfreulichen Aus-

blick auf die Möglichkeit der Entstehung einer großen neuen Industrie. wofür diese wissenschaftlichen Untersuchungen förderlich sein sollen,

F. Hofmann: Der synthetische Kautschuk vom Standpunkt der Technik. (Vortrag Freiburg, Ver. deutsch. Chem.)

Dem Autor. Vorstand des wissensch. pharmaz. Laboratoriums der Elberfelder Farbenfabriken, gelang es im August 1909 zuerst, das Problem des künstlichen Kautschuks zu lösen, nachdem er in dem weitblickenden Chef der Farbenfabriken, Geh. Rat Dr. Duisberg, den nötigen Rückhalt gefunden hatte. Das Zusammenschweißen der Einzelmoleküle der Butadiëne zum Polykomplex der Kautschuke gelang durch Anwendung von Wärme. Es wurden auch neue Wege ausgearbeitet zum Aufbau der Butadiëne, die — von der Steinkohle bzw. dem Alkohol ausgehend — über mehr oder weniger zahlreiche Zwischenphasen zum Ziele führten. Bei der Polymerisation spielen „Begünstiger" (Katalysatoren) eine fördernde, sogen. „Antikörper" dagegen, welche der Polymerisation entgegenarbeiten, eine schädliche Rolle. — Bereits Anfang September 1909 überbrachte Hofmann das neue Material dem Direktor Dr. Gerlach der Continental-Caontchone und Guttapercha-Comp. in Hannover; dieser viel erfahrene Fachmann bestätigte als erster, daß in dem Produkt wirklich Kautschuk vorliege.[1]) Autor glaubt bestimmt, daß die Zeit kommen wird, in der das synthetische Material neben dem natürlichen Pflanzenkautschnk eine wichtige Rolle auf dem Weltmarkt spielen wird. Es werden jährlich für 3 Milliarden Mark Kautschukwaren umgesetzt, zu deren Herstellung für 1 Milliarde Rohgummi verbraucht wird. Das Kautschukproblem ist also. was den Geldeswert angeht, weitaus das größte, das bisher die chemisch-technische Welt beschäftigt hat, aber es sind noch gewaltige Schwierigkeiten zu überwinden. — Bei seiner jahrelangen Beschäftigung mit den hochinteressanten, aber auch noch überaus rätselreichen Polymerisationsvorgängen ist Autor zu der Ansicht gekommen, daß die Pflanze ähnliche Wege geht wie die Synthese im Laboratorium; die Annahme, daß in den kautschukliefernden Pflanzen primär Butadiëne erzeugt werden, die dann unter dem polymerisierenden Einfluß der Tropensonne — in Gegenwart uns noch unbekannter Katalysatoren der lebenden Pflanzenzellen — in Kautschuk übergehen. scheint nicht ungerechtfertigt. Auch für Terpene und Harze bilden möglicherweise die Butadiëne die Bausteine. Es hat etwas ungemein Bestechendes, sich zu denken, daß die Pflanze nur einfach konstituierte Butadiëne zu bilden braucht, um aus ihnen — ganz nach Bedarf und Belieben — Terpene, Harze, Kautschuk oder Chlorophyll aufzubauen. -s.

F. W. Hinrichsen, Berlin: Aus der Chemie des Kautschuks. (Vortrag Verein deutscher Chemiker, Freiburg.)

Der Vortrag behandelt neuerdings im Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde ausgeführte Versuche über chemische Umsetzungen des Kautschuks und Analyse von Rohkautschuk und Kautschukwaren. Eine Reihe neu dargestellter Derivate des Kautschuks wurden als Präparate vorgeführt, z. B. Verbindungen des Kautschuks mit den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren. Aus dem bekannten Tetrabromid bildet sich bei Behandlung mit alkoholischer Natronlauge ein rotbrauner bromfreier Körper, der vermutlich einen neuen Kohlenwasserstoff darstellt. Die Reaktion mit Halogenen wird anscheinend in hohem Maße durch das Licht beeinflußt. Für die Theorie der Vulkanisationserscheinungen sind Verbindungen von Interesse, die der Kautschuk mit Schwefelchlorür und Schwefel eingeht; aus dem Schwefelchlorürprodukt entsteht mit alkoholischer Natronlauge unter Salzsäureabspaltung ein Sulfid. Die analytischen Untersuchungen erstreckten sich besonders auf die Nachprüfung der verschiedenen Bromidverfahren, die in der Literatur zur direkten Kautschukbestimmung vorgeschlagen sind. Hierbei wurde eine größere Anzahl von Fehlerquellen aufgedeckt, so daß die bisher beschriebenen Arbeitsweisen zur unmittelbaren Kautschukbestimmung noch nicht als geeignet gelten können. Für Rohkautschuk scheint ein neues Verfahren, das auf der Bromierung in Chloroformlösung unter Eiskühlung und Fällung des Bromides mittels Benzins beruht, wenigstens Aussicht auf Erfolg zu versprechen. Jedoch muß zur Zeit noch immer die indirekte Analyse, bei der die übrigen Bestandteile ermittelt werden und der Kautschukgehalt als Differenz von 100% berechnet wird, als die brauchbarste gelten.

F. W. Hinrichsen, Berlin: Zur Kenntnis des Systemes Kautschuk-Schwefel. (Vortrag Bunsen-Ges. Heidelberg.)

Der Vortragende berichtet zusammenfassend über die in neuerer Zeit im Kgl. Materialprüfungsamt zu Lichterfelde ausgeführten Versuche zur Theorie der Vulkanisationserscheinungen des Kautschuks. Betrachtet man die Gleichgewichte zwischen Kautschuk und Schwefel vom Standpunkt der chemischen Kinetik, so kommt man zu der Auffassung, daß im ersten Augenblick des Zusammenbringens der Komponenten physikalische Adsorption, im Laufe der Zeit sodann auch noch chemische Bindung eintritt. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion hängt ab von der Temperatur: die Umsetzung erfolgt auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur, allerdings sehr langsam. Es gelang z. B. beim $1^1/_2$-jährigen Lagern von Kautschuk-Schwefelmischungen bei Zimmerwärme deutliche Vulkanisation nachzuweisen, besonders im Lichte und bei Gegenwart katalytisch wirkender Zusätze wie Bleioxyd. Auch die umgekehrte Reaktion, Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk, scheint unter geeigneten Versuchsbedingungen praktisch durchführbar zu sein. Z. B. gelang es, den Gehalt von vulkanisiertem Kautschuk an gebundenem Schwefel durch Behandlung mit Metallen bei Gegenwart alkoholischer Natronlauge unter Druck von 4,35% bis auf unter 1,5% herabzudrücken. Das erhaltene Produkt ähnelte in seinen Eigenschaften erheblich mehr rohem als vulkanisiertem Kautschuk.

[1]) Die Elberfelder Farbenfabriken beabsichtigen jetzt, zusammen mit der Hannoverschen Gesellschaft die technische Herstellung synthetischen Kautschuks im Großbetrieb aufzunehmen; die Erhöhung des Grundkapitals der letzteren Gesellschaft von 9 Millionen auf 12 Millionen Mark dürfte wohl damit in Zusammenhang stehen.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent 246657 v. 13. 3. 1910. Dr. A. Wohl in Danzig-Langfuhr. Verfahren zur Herstellung viskoser Lösungen von Azetylzellulose. Die Azetylzellulose löst sich bekanntermaßen leicht in Chloroform und Azeton. über ihre Löslichkeit in Essigsäureäthylester widersprechen sich die Angaben der Literatur. Es wurde nun gefunden, daß sie von Ameisensäuremethylester außerordentlich reichlich unter Bildung einer viskosen Lösung aufgenommen wird, aus der sie durch Verdunsten in zusammenhängenden Films leicht abscheidbar ist. Die leichte Verdunstung des Ameisensäuremethylesters bietet dabei noch einen besonderen Vorteil. Weniger reichlich löslich, aber immer noch weitaus löslicher als in Essigsäureestern oder Estern höherer Säuren ist die Azetylzellulose in Ameisensäureäthylester. Natürlich können auch andere Azetylzellulose lösende oder quellende Mittel diesen Lösungen beigegeben werden. S.

D. R-Patent Nr. 245440 vom 15. V. 1910. La Soie de Basècles Société anonyme in Basècles (Belg.) Filter für dicke oder zähe Flüssigkeiten aus linsenförmigen, aufeinandergeschichteten Elementen mit radialen Rippen Innerhalb der linsenförmigen, aufeinandergeschichteten Elemente sind radiale Kanäle angeordnet, die das Filtrat nach einem zentralen Abschlußkanal leiten. Die Elemente bestehen in an sich bekannter Weise aus einem schalenförmigen und einem plattenförmigen Teil, von denen ersterer jedoch mit in seiner Höhlung mit radialen Führungsrippen versehen ist. auf deren freien Kanten der plattenförmige Teil aufliegt, so daß der Boden des schalenförmigen Teils und der plattenförmige Teil gegen den auf ihre äußeren Seiten wirkenden Druck gestützt werden. Diese beiden Teile sind von konischen. dicht nebeneinander angeordneten Löchern durchbrochen, deren kleinere Weiten gegen das Innere der Elemente gerichtet sind und deren außen liegende größere Weiten durch die Filtertücher abgedeckt sind, wodurch die Filterfläche möglichst vollkommen ausgenutzt wird. Bei diesem Aufbau der Filterelemente, zwischen die die zu filtrierende Flüssigkeit vom äußeren Rande eintritt, ist schädlicher Raum so viel als möglich vermieden, was deshalb wichtig ist, weil damit der Verlust der zu behandelnden Flüssigkeit beim Zerlegen des Filters gering gehalten wird und andererseits der Aufbau sich rasch ausführen läßt. wobei die Abdichtung der Filtertücher zum Teil beim Zusammendrücken der Elemente erhalten wird. — Fig. 1 ist ein Längsschnitt

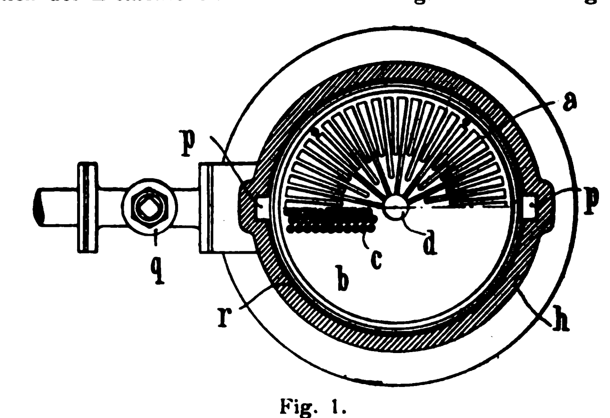


Fig. 1.

des Filters. Fig. 2 zeigt einen Querschnitt nach der Linie X-X der Fig. 1. Fig. 3 veranschaulicht einige linsenförmige Elemente in ihren Einzelheiten im Schnitt. Die Filterelemente A, die aus Metall. beispielsweise aus Aluminium bestehen, sind jedes aus zwei übereinanderliegenden Teilen zusammengesetzt, und zwar: 1. einer mit radialen Rippen versehenen Platte a (Fig. 2 und 3), die leicht konisch gestaltet ist, derart, daß die Stirnflächen zweier benachbarter Platten am Umfange der Elemente beim Aufeinanderschichten der letzteren zwischeneinander einen Raum von einigen Millimetern frei lassen. während sie in der Mitte sich berühren; 2. einer Platte b, die durch Schrauben an ersterer Platte befestigt ist, und den zwischen den oben erwähnten Rippen befindlichen Raum vollkommen bedeckt. Die beiden Teile a und b sind von konischen Oeffnungen c durchsetzt, die so dicht wie möglich nebeneinander vorgesehen sind, und durch die die allen Filterelementen gleichmäßig zufließende filtrierte Flüssigkeit nach einer mittleren Durchbrechung d abfließt, die erheb-



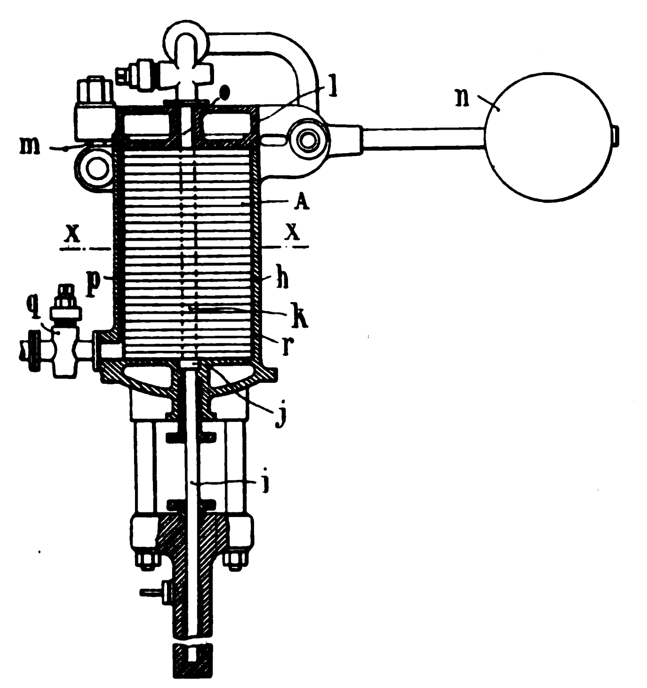


Fig. 2.

lich größer ist und den Sammelraum für den Abfluß der filtrierten Flüssigkeit bildet. Ein Filterstoff e aus einer oder mehreren Lagen von Baumwolle, Gaze o. dgl. ist über die Platten a und b gezogen und wird durch in kreisförmigen Nuten liegende Drähte oder Metallbänder f festgehalten, die den Stoff auf das Metall drücken. Rings um die mittlere Durchbrechung d ist der Stoff zwischen zwei Elementen eingeklemmt. Die linsenförmigen Elemente A sind in einem Gehäuse h übereinandergeschichtet, worin sie durch den Kolben i (Fig. 1) einer am unteren Ende des Gehäuses angeordneten hydraulischen Presse aufeinandergedrückt werden, derart, daß die Flüssigkeit nur durch die Filterstoffe e hindurchgelangen kann. Der Kolben i ist an seinem oberen Ende mit einem zylindrischen Kopf j versehen, der gleichzeitig den durch die Durchbrechungen d gebildeten mittleren

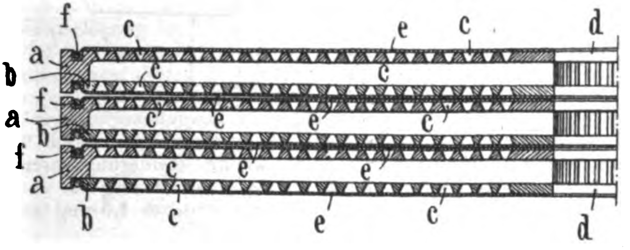


Fig. 3.

Sammelkanal k verschließt. Der hydraulische Druck wird während der ganzen Zeit des Filtrierens aufrechterhalten. Das Gehäuse ist oben durch einen Deckel l verschlossen, der durch Gelenkschrauben m in seiner Stellung festgehalten wird; ein Gegengewicht n erleichtert das Abheben dieses Deckels. Eine in der Mitte des Deckels vorgesehene Oeffnung o, die an den mittleren Kanal k anschließt, ist mit einer äußeren Rohrleitung verbunden und hat den Zweck, der filtrierten Flüssigkeit den Abfluß zu gestatten. Das Gehäuse h ist ferner mit Nuten p oder senkrechten Kanälen versehen, die sich über die ganze Höhe des erwähnten Gehäuses bis auf einige Millimeter vom Ende erstrecken. In diese Kanäle tritt die zu filtrierende Flüssigkeit von außen durch Vermittelung eines Hahnes q unter Druck ein, und sie verteilen sie entlang der linsenförmigen Elemente A. Die Anzahl der Nuten und der Hähne kann je nach der Leistungsfähigkeit des Filters verschieden sein. Die innere Fläche des Gehäuses h und der Boden des Deckels l sind mit einer Ausfütterung r aus Kupfer versehen, die die Berührung der Flüssigkeit mit dem Metall des Gehäuses und des Deckels verhütet. S.

Britisches Patent Nr. 3602/1911. Sydney Charles Eraly in Boulogne-sur-Mer, Adolph Gothard Christiansen in London und The Farringdon Works and sons, Limited in London. Verfahren und Vorrichtung zur Wiedergewinnung flüchtiger Flüssigkeiten. Naphtha oder Benzin, wie solche als Lösungsmittel in der Kautschukindustrie Verwendung finden, werden aus solche enthaltenden Dämpfen durch Kondensation mit Wasser und Trennung der wässerigen Lösung in einer Kolonne mit daran anschließender Kammer wiedergewonnen. K.

Britisches Patent 1573 v. J. 1912. La Soie artificielle Société anonyme française in Paris. Verbesserung in der Reinigung von Aetzalkalilösungen. Zellulose, z. B. Baumwolle oder Holzstoff, die als Rohmaterial in gewissen Industrien gebraucht wird, enthält beträchtliche Mengen Verunreinigungen, unbekannte Stoffe, die vor der Verarbeitung der Zellulose auf Kunstfäden entfernt werden müssen. Zu diesem Zwecke behandelt man die Zellulose mit Aetzalkalilaugen. Dabei reichert sich die Lauge schnell mit löslichen Zelluloseprodukten an und wird unbrauchbar für weiteren Gebrauch. Verschiedene Verfahren zum Reinigen solcher Lauge sind bereits empfohlen worden, sie sind aber teuer und erfordern kostspielige Anlagen. Nach der vorliegenden Erfindung werden die unreinen Laugen mit geeigneten Salzen oder Verbindungen von Schwermetallen, besonders Kupfer, behandelt. Zum Beispiel wird verwendet Kupferhydroxyd in Aetznatron, Aetzkali oder Ammoniak, oder eine wässrige oder ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat oder anderen Kupfersalzen. Die löslichen Zelluloseverbindungen geben mit dem Metallsalz einen gelatinösen Niederschlag, der von der Lösung getrennt wird. Die Lösung ist dann zu weiterem Gebrauch rein. Die Menge des zuzusetzenden Salzes wird durch einen Vorversuch ermittelt. S.

Französisches Patent 437014. J. Delpech. Bad zum Fällen von Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Spinnt man eine Kupferoxydammoniakzelluloselösung in eine konzentriertes Alkalibad, das zum Teil aus Karbonat bestehen kann, so erhält man Fäden, die je nach ihrer Dicke künstliche Seide oder künstliches Roßhaar darstellen. Die Fäden sind getränkt mit Kupfer und Alkali, welche man durch geeignetes Waschen entfernt. Während des Aufwickelns der Fäden auf die Spulen ist das gefällte Produkt tief indigoblau gefärbt, bei der Berührung mit dem ersten Waschbade ändert sich die Farbe und wird heller, gleichzeitig verlieren die Fäden an Glanz. Nach der vorliegenden Erfindung wird den alkalischen Bädern Dextrin zugesetzt, welches in der Weise wirkt, daß die Fäden während des Waschens glänzend bleiben. Nach dem Trocknen haben die so erhaltenen Fäden einen höheren Glanz als die, welche nur mit alkalischen Fällbädern erhalten worden sind. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

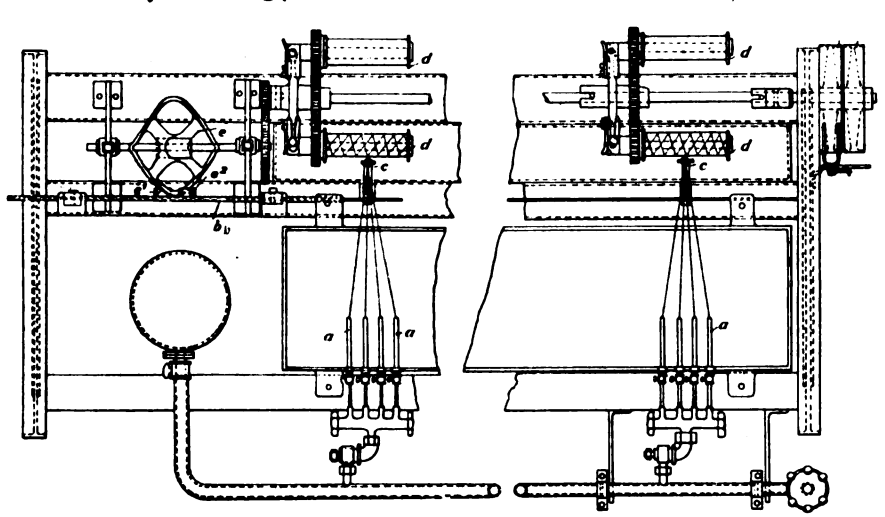
D. R.-Patent vom 24. 3. 1910. Felix Wislicki in Tubize, Belgien. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide aus Kollodium. Die Mängel der künstlichen Seide, nämlich geringe Haltbarkeit und mangelnde Homogenität beim Färben, sind bekannt. Die Verwendung der mit Hilfe von Kollodium hergestellten Seide ist außerdem durch einen rauhen und wenig seidenartigen Griff beeinträchtigt. Ein Verfahren zur Vermeidung der oben angeführten Uebelstände würde daher große Bedeutung haben. Nach zahlreichen Versuchen hat der Erfinder ein Verfahren ermittelt, durch welches künstliche Seide ohne die angeführten Uebelstände erhalten kann. Der Erfinder hat festgestellt, daß, wenn man die nicht denitrierte Seide in Wasser erhitzt, die Beschaffenheit der fertigen, also nach der vorliegenden Behandlung in einer gesonderten Operation denitrierten Seide verändert wird. Weitere Untersuchungen haben dann gezeigt, daß diese Aenderung der Beschaffenheit noch viel schneller und wesentlich vollständiger eintritt, wenn man dem Wasser wechselnde Mengen gewisser Körper, wie beispielsweise Säuren. hinzugibt. Die angeführten Aenderungen der Beschaffenheit treten ein, wenn man die angeführte Behandlung entweder auf Kollodiumwolle oder auf nicht denitrierte Seide oder auf beide anwendet. Das vorliegende Verfahren muß vor der Denitrierung ausgeführt werden. Die benutzten Säuren werden in solchen Stärken angewendet, daß keine denitrierende Wirkung eintritt. Auf die Behandlung nach dem vorliegenden Verfahren muß daher eine gesonderte Denitrierung folgen. Die praktische Ausführung der Erfindung besteht darin, daß man die nicht denitrierte Seide bei einer passenden Temperatur und während einer gewissen Zeit der Wirkung eines sauren Bades aussetzt. Die saure Reaktion kann durch Zusatz einer Mineralsäure, wie Schwefelsäure und Salzsäure, oder durch Zusatz einer organischen Säure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure. aromatische Sulfosäure usw., durch ein saures Salz, wie Kaliumbisulfat, Natriumbisulfat, Aluminiumchlorid, oder durch Gemische der angeführten Stoffe erzeugt werden. Wenn man der Flüssigkeit bestimmte Salze oder Körper, die leicht Sauerstoff abgeben, wie beispielsweise Kaliumchlorat, Wasserstoffsuperoxyd o. dgl., zugibt. tritt die Einwirkung nicht nur schneller ein, sondern man erhält auch noch weitere wichtige Resultate: die Seide bleicht sieh nach der Denitrierung besser und leichter. Man kann beispielsweise in folgender Weise verfahren: Die nicht denitrierte, für die Denitrierung fertige Seide wird in passender Weise in die Behandlungsflüssigkeit gebracht. Die Flüssigkeit enthält auf 1 Liter Wasser 5 bis 100 g Schwefelsäure. Die Temperatur der Flüssigkeit wird während ungefähr 6 Stunden auf 70° C. durch ein beliebiges Heizsystem, wie beispielsweise eine Dampfheizung, gehalten. Nach dem Dekantieren wird die Seide gründlich gewaschen und hierauf der Denitrierung unterworfen, worauf die Fertigstellung in der üblichen Weise erfolgt. Der angegebenen Behandlungsweise kann auch eine geringe Menge von Kaliumchlorat, beispielsweise $^1/_{10}$ der verwendeten Schwefelsäuremenge, zugesetzt werden. S.

D. R.-Patent 245100 vom 23. X. 1910. La Soie de Basècles Société Anonyme in Basècles, Belg. Kunstseidenspinnmaschine mit ausschwingbaren Düsenträgern. Die Maschine entspricht der des französischen Patentes 410267, vergl. Kunststoffe I. Jahrg., Seite 75. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß auf der oberen flachen Seite der Düsenträger zwei Reihen mit Hähnen

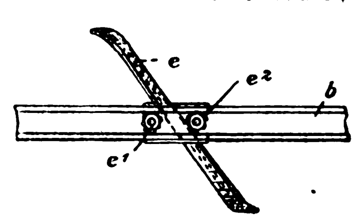
ausgerüsteter Spinndüsen angeordnet sind und die Düsenträger in wagrechter Ebene um eins ihrer Enden, an dem das Kollodium einströmt, schwingbar angeordnet sind. S.

D. R.-Patent 245574 vom 23. IV. 1911, Zus. zum D. R.-P. 245100 vom 23. X. 1910. La Soie de Basècles Société Anonyme in Basècles, Belg. Kunstseiden-Spinnmaschine mit ausschwingbaren Düsenträgern. Die Maschine des Hauptpatentes (s. vorstehend) wird dadurch verbessert, daß jeder einzelne Düsenträger, anstatt um eine in seinem Ende gelegene Achse zu schwingen, zur wagerechten Ebene in einem Winkel beweglich ist, der 45° betragen kann, ohne die Durchflußöffnung zu verkleinern. Man erhält so beim Auseinanderschwingen zweier Düsenträger nach entgegengesetzten Seiten mehr Raum, als erforderlich ist, um die Fäden wieder anzuknüpfen und die Spinndüsen auszuwechseln. Jeder Düsenträger endigt auf der Seite des in der Zuflußleitung liegenden Filters in einem zylindrischen Fortsatz, der in einem gehäuseartigen Teil der Zuflußleitung eingesetzt und drehbar ist. Die Anordnung entspricht zum Teil der des französischen Patentes 12545, Zusatz zum französischen Patent 410267, vergl. Kunststoffe I. Jahrgang, Seite 196. S.

Britisches Patent 4078 v. J. 1911. Oskar Müller in Cöln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz. Verbesserung an Spinnmaschinen für künstliche Fäden. Die Erfindung bezieht sich auf eine besondere Art der Bewicklung der Spulen. Die aus den Spinnöffnungen a austretenden Fäden gelangen über den hin und her gehenden Fadenführer c auf die Spule d, die durch Zahnräder in Umdrehung versetzt sind. Der Fadenführer erhält

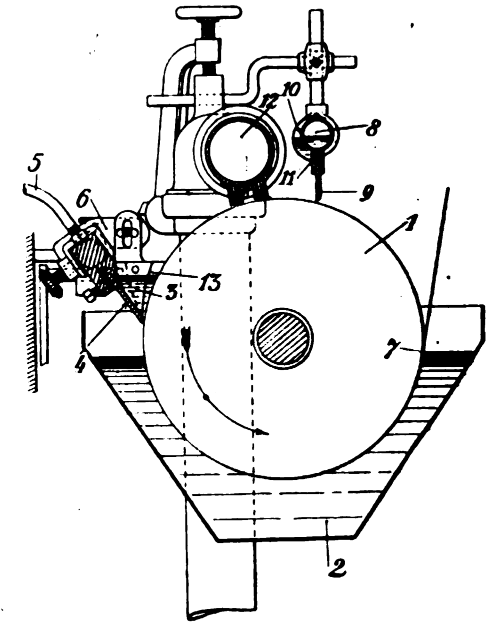


durch den Excenter e eine Bewegung, die die Spulen an den Enden stärker bewickelt als in der Mitte. Der Excenter e wird von dem Antrieb der Spulen in Umdrehung versetzt, der Ring des Excenters läuft zwischen Rollen e^1 und e^2, welche auf der den Fadenführer m hin und her bewegenden Stangen l sitzen. Der Faden wird in Kreuzwindungen auf der Spule abgelegt, die Spulen bewegen sich schneller, wenn der Faden auf den Enden aufläuft, als wenn die Mitte der Spulen bewickelt wird. Vor den Fadenführer kann eine von dem Antriebsmechanismus der Spulen in Umdrehung versetzte Zwirnvorriehtung eingeschaltet werden. Ist eine Spule voll bewickelt, so wird der Spulenträger so gedreht, daß eine leere Spule an die Stelle der vollen tritt. Als Vorteil der neuen Art der Spulenbewicklung wird hervorgehoben, daß sie beim Behandeln der Spulen mit Flüssigkeiten eine gleichmäßige Einwirkung gestattet. S.



Britisches Patent 4080 v. J. 1911. Oskar Müller in Köln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz. Verbesserungen an Vorrichtungen zum Spinnen künstlicher Fäden. Die bekannten Spinnvorrichtungen, bei denen mehrere Spinndüsen fingerförmig an einem gemeinsamen Zuführungsrohr für die Spinnlösung sitzen, haben den Nachteil, daß der Druck nicht überall derselbe bleibt und infolge davon ungleichmässige Fäden erhalten werden. Nach der Erfindung wird dies dadurch vermieden, daß das Zuführungsrohr für die Spinnflüssigkeit vor den Spinndüsen eine ballonförmige Erweiterung trägt, an die sich die trichterförmig gestalteten Spinndüsen anschließen. In dieser Erweiterung soll stets ein gleichmässiger Druck herrschen. S.

Britisches Patent 5077 v. J. 1911. Clement Baj in Lyons. Verbesserungen an Maschinen zur Herstellung künstlicher Gewebe. Bei den bekannten Maschinen zur Herstellung künstlicher Gewebe wird z. B. Kollodium auf einen gravierten Zylinder aufgebracht und dann gehärtet. Der Trog zur Zuführung des Kollodiums befindet sich auf dem Zylinder, das Kollodium fließt durch einen Schlitz aus, der durch eine einstellbare Platte gebildet wird, nach dem Abziehen der Kollodiumschicht von dem Zylinder wird dieser gereinigt. Bei der vorliegenden Erfindung wird die Menge der das Gewebe bildenden Substanz und des Reinigungsmittels genau geregelt und in Beziehung zu einander gebracht, um Abfall zu vermeiden. Die Länge des Zuführungsschlitzes für die das Gewebe bildende Lösung und die Zahl der das Reinigungsmittel zuführenden Oeffnungen werden einander entsprechend eingestellt. Der gravierte Zylinder 1 dreht sich in dem Härtebad 2, welches tief genug ist, um Unreinigkeiten aufzunehmen und nicht an den Zylinder gelangen zu lassen. Die zu verarbeitende Lösung befindet sich in dem Troge 3, dessen untere Seite von dem Abstreicher 4 gebildet wird, während die Seitenwände der gravierten Fläche entsprechend einstellbar sind. Zu ihrer Feststellung dienen Schrauben. Der Trog wird durch an den Armen 6 angebrachte Gegengewichte gegen den Zylinder 1 gedrückt, eine Dichtung 13 ist noch vorgesehen. Der Trog 3 wird durch eine geeignete Einrichtung parallel zur Achse des Zylinders 1 hin und herbewegt, um die aufgebrachte Lösung ganz gleichmäßig zu verteilen. Hat das gebildete Gewebe an der Stelle 7 den Zylinder verlassen, so gelangt dieser bei seiner weiteren Bewegung an die Reinigungvorrichtung. Sie besteht aus einem einstellbaren Rohre 8, das mit Löchern 10 versehen ist. Diese Löcher können durch einen in das Rohr eingeführten Kolben in beliebiger Anzahl verschlossen werden, je nachdem eine größere oder kleinere Strecke des Zylinders mit der Waschflüssigkeit behandelt



werden soll. Das aus den Oeffnungen 10 ausgeflossene Reinigungsmittel wird durch Schlitz 11 und das einstellbare Band 9, dem Zylinder 1 zugeführt. Ist der Zylinder an der Reinigungsvorrichtung vorbeigegangen, so wird er durch die Saugvorrichtung 12 von noch anhaftender Flüssigkeit befreit, bevor er mit neuer Lösung aus dem Troge 3 behandelt wird. S.

Britisches Patent 2222 v. J. 1912. Oskar Müller in Cöln a. Rh. und Gebr. Franke in Chemnitz. Verbesserung an Spinnmaschinen für künstliche Fäden. Die Neuerung bezieht sich auf die Anordnung der Spulenträger. Sie sitzen beweglich auf Zapfen und werden durch Federn in ihrer Lage festgehalten. Durch Schwenken können sie außer Eingriff mit dem sie antreibenden Zahnrad gebracht werden, wenn sie ausgewechselt werden sollen. S.

Französisches Patent 150008, Zusatz zum französischen Patent 435156. D. Lance. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Haaren, Häutchen, Bändern, Geweben, Gazen, Spitzen usw. aus reiner oder mit Zellulose versetzter Seide. Nach dem Hauptpatent (vergl. Kunststoffe 1912, Seite 176) werden derartige Produkte gewonnen aus Lösungen von roher oder entschälter Seide die mit Zelluloselösungen gemicht sein können, in denen neue oder gebrauchte Seide enthalten ist, die mittels Ammoniaks oder unter Zusatz von Methylamin erhalten sein, Zink, Nickel oder Kupfer, besonders als Karbonate enthalten können, um Serizin oder Fibroin oder beides zugleich in Lösung zu haben. Die vorliegende Erfindung besteht darin, daß derartigen Lösungen pflanzliche oder tierische Eiweißstoffe wie Gluten, Blutfibrin, Ossein usw., die in Wasser unlöslich sind, zugesetzt werden. Die Eiweißkörper wurden wie die Seide oder Zellulose in ammoniakalischen oder Methylaminlösungen oder Mischungen davon zur Lösung gebracht, in Gegenwart von Oxyden oder Karbonaten von Kupfer oder Nickel oder Mischungen dieser Metalle. Derartige Lösungen sind mit Seide oder Zelluloselösungen in allen Verhältnissen mischbar, sie sind wie jene durch Säuren fällbar und können allein für alle Zwecke verwendet werden, für die man Zellulose oder Seide benutzt. Da die Eiweißkörper und auch die Seide im gelösten und frisch gefällten Zustande leicht oxydierbar sind, so ist es zweckmäßger, die Karbonate von Kupfer oder Nickel zur Herstellung von Lösungen zu benutzen als die Oxyde oder Hydroxyde, die damit hergestellten Lösungen verändern sich nicht bei Temperaturen von 15—20°. Aus

demselben Grunde werden die sauren Bäder schwach angewendet und zwar solche von organischen Säuren (Essigsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Milchsäure) oder von Mineralsäuren, besonders schwachen Säuren wie Borsäure, Phosphorsäure, arsenige Säure usw. Mehr basische Säuren kann man in Form saurer Salze anwenden. Bei den dem Fällen folgenden Operationen bis zum Trocknen der Fäden muß in neutralem oder reduzierendem Mittel gearbeitet werden, um eine oxydierende Wirkung auszuschließen. Zu diesem Zwecke setzt man den Bädern reduzierende Stoffe zu, z. B. Methanal oder Aethanal, und verlängert ihre Einwirkung bis zur Beendigung des Trocknens S.

Französisches Patent 436590. A. Boisson. Verfahren zum Koagulieren von Zellulosexanthogenatlösungen. Bei Herstellung künstlicher feiner Fäden aus Zellulosexanthogenat ist es bekannt, als Fällmittel Ammoniumsulfat oder Säuren zu verwenden. Man hat auch vorgeschlagen, ein Gemisch von Schwefelsäure und Bisulfat als Fällmittel bei gewöhnlicher Temperatur zu benutzen. Nach dem vorliegenden Verfahren verwendet man ein Natriumbisulfatbad ohne Säurezusatz in der Hitze. Enthält das technische Bisulfat Säure, so neutralisiert man, damit das Salz der Formel SO_4NaH entspricht, es kann Natriumsulfat im Ueberschuß enthalten, aber niemals Schwefelsäure. Das Bad wird bei einer Temperatur von etwa 60° verwendet, es wird benutzt in einer besonderen Apparatur, die jedoch in der Patentschrift nicht eingehend genug erläutert ist. Nach diesem Bade kann ein zweites Bisulfatbad ähnlicher Zusammensetzung angewendet werden bei gewöhnlicher Temperatur, oder es wird als zweites Bad eine Säure benutzt, z. B. Salzsäure. Auch Schwefelsäure kann als zweites Bad verwendet werden. S.

Französisches Patent 436968. E. de Haën Chemische Fabrik „List". Verfahren zur Herstellung einer Lösung von Zellulose in ammoniakalischer Kupferoxydlösung zur Herstellung künstlicher Fäden und anderer Produkte. Man weiß, daß es zur Erhöhung der Löslichkeit der Zellulose in Kupferoxydammoniak notwendig ist, aus der Lösung die bei der Umsetzung von kautischen Alkalien, Kupfersalz und Ammoniak gebildeten fremden Salze, besonders Alkalisulfat, möglichst vollständig entfernen. In der Praxis hat man das bisher durch starkes Kühlen des Lösungsmittels vor dem Eintragen der Zellulose, und zwar auf Temperaturen um 0°, erreicht. Es wurde nun gefunden, daß man diese teure Kühlung und den Gebrauch von Eismaschinen entbehren kann, wenn man statt des bisher verwendeten Aetznatrons Aetzkali verwendet. Dann scheidet sich das schwefelsaure Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig in Kristallen aus und man kann nach Abtrennung der Kristalle die Lösung ohne Störung für die Herstellung einer Zelluloselösung zur Erzeugung von Kunstfäden u. a. m. verwenden. Die Abscheidung wird unterstützt durch die Anwesenheit freien Ammoniaks, welches ein notwendiger Bestandteil der Zelluloselösung ist. Die so hergestellte Lösung besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Zellulose zu lösen. Die höheren Kosten der Verwendung von Aetzkali werden durch den Fortfall der Kühlung aufgewogen. Man löst z. B. 3—4 Teile Kupfersulfat in 10 Teilen Ammoniak von 25% und setzt Aetzkali zu. Die Kaliumsulfatkristalle scheiden sich bald ab, man entfernt sie durch Filtrieren unter Druck und benutzt das Filtrat direkt zur Auflösung der Zellulose. S.

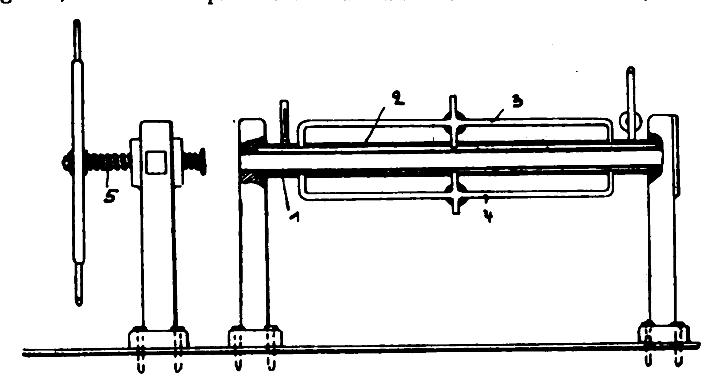
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 246443 vom 11. I. 1910. Dr. Leon Lilifeld in Wien. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Chinesisches Holzöl bezw. Holzölfettsäuren oder deren Substitutionsprodukte, Ester oder Salze werden mit Amidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Abkömmlingen in Gegenwart von geeigneten Kondensationsmitteln erhitzt. Eine geringe Menge Wasser hat sich für die Vollführung der vorliegenden Reaktionen als vorteilhaft erwiesen, wenn man einen zu stürmischen Verlauf des Reaktionsprozesses vermeiden will. Nach vollzogener Reaktion wird die heiße Masse erkalten gelassen, wobei sie die angestrebte Konsistenz annimmt; sie kann dann noch mit Wasser ausgewaschen werden. Je nach dem Verhältnis der aromatischen Amine und der Kondensationsmittel zu dem Holzöl, der Temperatur und der Dauer der Reaktion erzielt man nach vorliegendem Verfahren Produkte, welche entweder verdickten Oelen oder Kautschuk bezw. Guttapercha oder Balata und ihnen verwandten Substanzen oder plastischen Massen im Sinne des Zelluloids oder Hornes oder auch Harzen ähnlich sind und entweder als Ersatz dieser Körper oder als Beimischung zu diesen dienen können. Alle nach dem vorliegenden Verfahren zu erzielenden Modifikationen der Endprodukte sind durchsichtig und in geeigneten Lösungsmitteln löslich. Sie sind je nach ihrer Beschaffenheit überall dort mit Erfolg zu verwenden, wo verdickte Oele, Kautschuk, Guttapercha oder Balata sowie plastische Massen jeder Art und Harze verwendet werden. In der Konsistenz von verdickten Oelen kann man die nach dem vorliegenden Verfahren erhaltenen Produkte z. B. zur Bereitung von Firnissen und Lacken, und zwar entweder für sich oder in Kombination mit Harzen oder Wachsen oder trocknenden Oelen und flüchtigen Lösungsmitteln oder als Zusatz zu Firnissen und Lacken verwenden. Man kann sie auch zur Wasserdichtmachung von Geweben, zur Herstellung von Linoleum und Linkrusta, von Wachs- und Ledertuch usw. benutzen. K.

Britisches Patent Nr. 13601/1909. (Amended Spezifikation.) Victor Schütze in Riga (Rußland). Verfahren zur Herstellung einer festen, plastischen Masse aus geronnener Milch. Die geronnene Milch wird mit kaltem Wasser zu einer Paste angerührt, ev. mit einem Farbstoff vermischt und dann auf 100° C. erhitzt und zwar 5—10 Minuten lang unter Umrühren, bis das Material breiartig wird, worauf der heiße Brei einen Druck von mindestens 5 kg pro qcm in erhitzten Formen ausgesetzt und endlich in Formalin eingetaucht wird. K.

Britisches Patent Nr. 25573/1910. George Birrel Lingston und William Douglas Cairney in Glasgow. Behandlung des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen. Man setzt zu dem Milchsaft ein die Luft abhaltendes Koagulationsmittel, wie ein Gemisch von Aethyl- und Methylalkohol und einem Aldehyd (Azetaldehyd). K.

Britisches Patent Nr. 3522 v. J. 1911. William Robertson in Leith (Schottland). Vorrichtung zum Pressen der Teile von Golfbällen oder ähnlichen Gegenständen. Auf zwei Stützen ist ein Rohr 1 gelagert, das an einem Ende offen, am anderen verschlossen ist. Es wird von einem weiteren Rohr 2 umgeben, in das Dampfrohre 3 und Kaltwasserrohre 4 münden. Dem



offenen Ende des Rohres 1 gegenüber ist eine Preßspindel 5 mit einem in das Rohr passenden Kopf angeordnet. Die Ballformen mit den zu pressenden Ballteilen werden in das Rohr 1 eingebracht und mittels der Spindel 5 zusammengepreßt, während gleichzeitig Dampf in Rohr 2 eingelassen wird. Nach einer gewissen Zeit wird der Dampf abgestellt und Rohr 2 mit Kühlwasser gefüllt, worauf die Formen entfernt werden. H.

Britisches Patent Nr. 5006/1911. Oswald Silberrad in Buckhurst Hill (Essex). Herstellung eines Lederersatzes. Ein Leder-, Zellulose- oder dgl. -Brei wird mit Gelatine oder Tannin enthaltenden Stoffen oder beiden vermischt und Platten daraus hergestellt (nach Art der Papierfabrikation). K.

Britisches Patent Nr. 10420/1911. Roger Desouches, Alexander Riasse und Albert Duron in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes oder ähnlichen elastischen Materials. Zellulosematerial (Kork) wird in Form von Pulver mit Kohlenwasserstoffen (Mineralöl-Destillationsprodukte) gesättigt und dann mit elastischem Material (Glyzerin-Gelatine) gemischt. K.

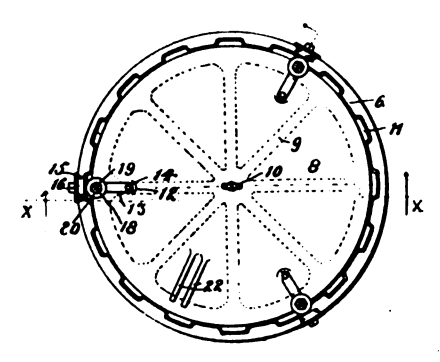
Britisches Patent Nr. 10942/1911. Alfred Julius Boult in London (Compagnie Générale d'Extraction de Coutchouc in Paris). Die Extraktion von Kautschuk aus den solchen liefernden Pflanzen auf mechanischem trocknen Wege. Die Pflanzenteile werden so zermahlen, daß sich die extrahierte Substanz unter dem Druck der Mahlvorrichtungen zu größeren Partikeln zusammenballt, während die Holzbestandteile zu Staub zermahlen werden. K.

Britisches Patent Nr. 17726/1911. Michel Kochnitzky in Brüssel. Entharzung von Rohkautschuk. Das Rohprodukt wird mit Mischungen äquivalenter Mengen aromatischer Basen (Pyridin, Anilin) und von Phenol oder Kresol behandelt (geknetet und erhitzt), worauf man den vom Harzextrakt abgeschiedenen Kautschuk systematisch mit frischem Lösungsmittel, verdünnter Natronlauge und endlich mit Wasser auswäscht. K.

Französisches Patent Nr. 14829, Zus. zu Patent Nr. 405881. Edouard Benedictus. Durch eine Zwischenlage von Zelluloid verfestigtes Glas. Als Einlage in das Glas sollen dienen: mit Eiweiß und Glyzerin behandelte Gelatine-Blätter, ein Gemisch von Zelluloid oder Nitrozellulose und Gelatine (mit Hilfe von Eisessig hergestellt), ein gelatiniertes Zelluloidblatt oder ein Gelatineblatt, das in eine Zelluloid- oder Kollodiumlösung eingetaucht wurde. K.

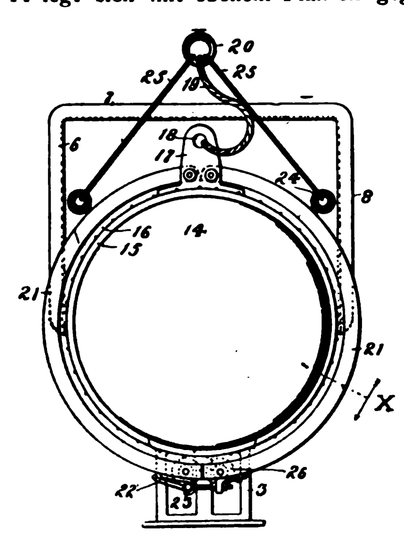
Amerikanisches Patent Nr. 1017926. Edwin Taylor in Farmingdale (New-York). Vulkanisierverfahren. Oel oder Harz wird mit einem Vulkanisiermittel ev. in Gegenwart von Ton auf die Vulkanisiertemperatur erhitzt und die fertig vulkanisierten Produkte werden mit auf Vulkanisationstemperatur erhitztem Oel oder Harz vermischt. Es entstehen Produkte, die sich zur Herstellung wasserdichter Ueberzüge, durch Chemikalien nicht angreifbarer Gefäße und zu Isolationszwecken eignen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1013716. Alexander Adamson in Akron (Ohio). Verschluß für Kesselpressen. Der Kesselflansch trägt eine Anzahl nach innen sich erstreckender Vorsprünge 6, unter die entsprechende Lappen 11 am Deckel 8 greifen,

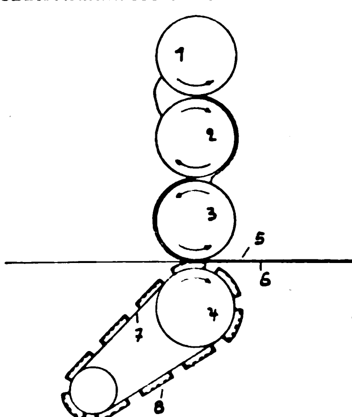


sobald der auf den Kessel gebrachte Deckel gedreht wird. Damit der Deckel hierbei nicht auf der im Kesselflansch liegenden Dichtung aufliegt, sind am Deckel mehrere Leisten 13 befestigt, welche Räder 15 tragen, die auf dem Kesselflansch laufen. Durch die Leisten 13 geführte Bolzen 18 sind mit Schraubenfedern umgeben, welche durch Scheibe 20 und Muttern 19 gehalten werden. Die Abdichtung zwischen Deckel und Kessel wird durch Ausdehnen der Packung mittels eines Druckmittels bewirkt. Zum Drehen des Kessels wird zwischen Leisten 22 ein Hebel eingeführt. H.

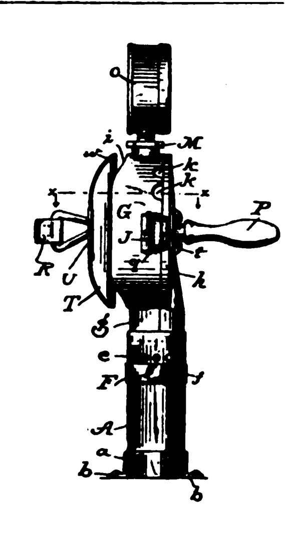
Amerikanisches Patent Nr. 1014192. John K. Williams in Akron (Ohio). Vulkanisierkesselverschluß. Der Deckel 14 legt sich mit ebenem Flansch gegen einen gleichen am Kessel. In einem Arm 17 am Deckel sind zwei Halbringe 21 von U-förmigem Querschnitt drehbar gelagert, welche bei geschlossenem Kessel die beiden Flansche umgreifen, so daß Kessel und Deckel miteinander verbunden sind. Die unteren Enden der Halbringe 21 werden durch einen Verschluß 22, 23, der leicht gehandhabt werden kann, zusammengehalten. An dem Kessel ist ein Rahmen 6, 7, 8 befestigt, auf dessen vertikalen Teilen Rollen 26 an den Halbringen 21 Führung erhalten. Die Halbringe tragen Ringe 24, an denen Seile 25 angreifen. Diese sind an einem Ring 20 befestigt, von dem ein Seil 19 durch Oeffnung 18 des Armes 17 geführt ist. Wird der Verschluß 22, 23 geöffnet und Ring 20 angehoben, dann werden die Halbringe 21 auseinandergeklappt, bis ihre Enden entsprechend dem Kesseldurchmesser von einander entfernt sind. Nunmehr bewegt sich auch Deckel 14 aufwärts, da das bisher lose Seil 19 gespannt ist, bis der Kessel völlig geöffnet ist. Die Rollen 26 laufen hierbei auf die Führungen 6 und 8 auf. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1016483. — William W. Duncan und Nelson E. Tousley in Watertown (Massachusetts). — Maschine zur Herstellung mit Kautschuk überzogener Stoffstücke. — Zwischen den Walzen 1 und 2 wird Kautschukmasse zu einer Platte 5 ausgewalzt, die unter Walze 3 die Maschine verläßt. Die Stoffbahn 6 wird ebenfalls unter Walze 3 hindurchgeführt. Unterhalb dieser Walze befindet sich eine weitere Walze 4, um welche ein endloses Band 7 gelegt ist, das eine Anzahl Formen 8 trägt, deren Gestalt dem zu überziehenden Stoffstück entspricht. Jede Form ist von einem über die Oberfläche der Form vorspringendem Messer eingeschlossen. Die Entfernung zwischen Walzen 3 und 4 ist derart, daß die Kautschukplatte 5 und die Stoffbahn 6 an denjenigen Stellen, wo die Formen 8 den Stoff berühren, stark gepreßt werden, so daß der Kautschuk dort an dem Stoff festhaftet. Gleichzeitig schneiden die Messer an den Formen das entsprechende Stoffstück aus. Da somit die beiden aus der Maschine heraustretenden Bahnen nur an dem erwähnten Stellen verbunden sind, lassen sie sich sonst leicht voneinander trennen, so daß der Kautschuk ohne weiteres wieder verwendet werden kann. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1017284. — Harrison M. Detrick in Dayton (Ohio). — Heißluftvulkanisierapparat. — Das röhrenförmige Gefäß A ist mit Asbest gefüllt und nimmt den flüssigen Brennstoff (Spiritus) auf. Die Verbrennungsluft tritt durch Oeffnungen e in den oberen Teil des Gefäßes A ein, wo die Verbrennung stattfindet. Durch einen mittels Griff F verstellbaren Ring f können die Oeffnungen e mehr oder weniger verschlossen werden, so daß die Verbrennung geregelt werden kann. Die Abgase durchströmen den Vulkanisierkörper G, der gegen den zu behandelnden Gegenstand gepreßt wird und treten durch Oeffnungen K heraus. Zum Anpressen dient ein Riemen R, der an zwei durch Ansätze S geführten Klemmschrauben einstellbar befestigt ist. Ein vor die Kammer G gesetzter Schild T mit Ansätzen U, die den am Körper G vorgesehenen entsprechen, ist der Gestalt der zu behandelnden Gegenstände angepaßt. In die Mutter M ist ein unten geschlossenes Rohr eingesetzt, das teilweise mit Wasser gefüllt ist und oben mit dem Manometer O in Verbindung steht. Entsprechend der Erhitzung steigt der Druck in dem Rohr, so daß in der bei Vulkanisiervorrichtungen üblichen Weise am Manometer erkannt werden kann, wenn die erforderliche Erhitzung erreicht ist. H.



Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 506. Imitationsleder. Zollsatz 90 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Imitationsleder bezeichnete Ware besteht in einem dichten, gefärbten, baumwollenen Gewebe, das auf einer Seite mit einem wasserdichten Ueberzug versehen ist. Der Ueberzug der vorliegenden Proben ist verschieden gefärbt. Die Ware stellt sich als eine Nachahmung verschiedener Ledersorten dar. Durch chemische Untersuchung ist festgestellt, daß der Ueberzug eine Zellhornlösung enthält. Kautschuk und Guttapercha ist nicht darin vorhanden. Die Ware ist somit als ein wasserdichtes, mit Zellhorn überstrichenes Gewebe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis, Stichwort „Gewebe", Ziffer 7c. Die Ware soll zur Herstellung von Möbelbezügen Verwendung finden. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummern 579, 580 und 946. Zollbehandlung von Bällen aus weichem Kautschuk. Inländische Gummiwarenhersteller haben darüber Klage geführt, daß beträchtliche Mengen von Gummibällen, die für Sportzwecke Verwendung finden, als Kinderspielzeug zum Zollsatze von 10 Mk. für einen Doppelzentner — Tarifnummer 946 — anstatt zum Satze von 40 oder 60 Mk. nach der Tarifnummer 579 verzollt würden. Infolgedessen sind wegen der Unterscheidung von Tennisbällen und Kinderspielbällen Ermittelungen angestellt worden. Nach deren Ergebnis hat als Erkennungszeichen für Tennisbälle in erster Linie die erhöhte Sprungfähigkeit des Balles zu dienen, die durch Verwendung besserer Gummisorten, durch dickere Wandungen und stärkeres Aufblasen erzielt wird. Da jedoch Sportbälle, besonders auch Tamburinbälle, die zolltariflich den Tennisbällen gleichstehen, nach längerem Lagern eine geringere Sprungfähigkeit aufweisen können als neue Kinderspielbälle, ist bei der Prüfung die Sprungfähigkeit allein nicht maßgebend. Die Abfertigungsbeamten bei den Zollstellen werden auch folgende Merkmale in Betracht zu ziehen haben: 1. Bei Sportbällen sind die beim Zusammenfügen der einzelnen Gummistücke auf der Außenfläche entstehenden Wülste stets sorgfältig abgeschliffen, so daß keine Formnaht mehr zu erkennen ist, während bei Kinderspielbällen diese Wülste in der Regel nicht oder nur in oberflächlicher Weise entfernt sind. Aus der Art der Zusammensetzung ist nicht mit Bestimmtheit zu erkennen, ob es sich um Sportbälle oder Kinderspielbälle handelt, denn beide Arten werden in derselben Weise hergestellt, entweder durch Zusammenfügen von zwei Halbkugelmänteln oder vierteilig. 2. Zu Sportzwecken dienen meist einfarbige Bälle, jedoch kommen auch mehrfarbig (halbrot-halbblau, weiß-rot, weiß-blau) emaillierte und lackierte Sportbälle vor. Mit Tuch (Filz) überzogene Bälle sind immer Sportbälle. Mehrfarbige Bälle mit Figuren etc., z. B. Sternbälle, kennzeichnen sich meist als Kinderspielbälle. 3. Auf Sportbällen wird vielfach der Firmenabdruck des Herstellers oder Großhändlers angebracht. Es sollen aber auch mit Aufschrift versehene Kinderspielbälle als Nachahmungen von Tennisbällen gehandelt werden. 4. Der Fabrikdutzendpreis für die in der Masse gefärbten oder einfarbig lackierten Tennisbälle soll sich je nach der Güte und Größe der Bälle zwischen 7,50 Mk. und 9 Mk. halten, während dieser Preis für Kinderspielbälle in der Größe von Tennisbällen zwischen 3 und und 4,50 Mk. schwanken soll. 5. Gummibälle mit klapperndem Inhalt sind nicht ohne weiteres als Kinderspielbälle anzusehen. Das klappernde Geräusch, das auch bei Sportbällen vorkommt, ist bei ihnen — im Gegensatz zu Zellhornbällen — unbeabsichtigt und beruht darauf, daß sich das für die Herstellung der Bälle erforderliche Ammoniak im Innern des Balles zu einer erdigen Masse verdichtet hat. 6. Falls sich auf Grund der allgemeinen Kennzeichen und der vorstehend besonders angegebenen Merkmale eine zuverlässige Entscheidung nicht treffen läßt, so kann für die Unterscheidung der Kinderspielbälle von den nicht mit Stoff überzogenen, aufgeblasenen Sportgummibällen die Größe der Bälle im Verhältnisse zu ihrem Gewicht (Dutzendgewicht) zugrunde gelegt werden. Nach der Angabe



von Fabrikanten beträgt in der Regel bei: einem Einzeldurchmesser von 4,5 Zentimetern das Dutzendgewicht von Sportbällen mindestens 260 Gramm, 4,6 Zentimeter mindestens 272 Gramm, 4,7 = 283, 4,8 = 295, 4,9 = 307, 5,0 = 319, 5,1 = 330, 5,2 = 344, 5,3 = 358, 5,4 = 373, 5,5 = 387, 5,6 = 401, 5,7 = 415, 5,8 = 429, 5,9 = 442, 6,0 = 455, 6,1 = 467, 6,2 = 480, 6,3 = 492, 6,4 = 505, 6,5 = 517. In Zweifelsfällen würden also Gummibälle, deren Dutzendgewicht die angegebenen Mindestgrenzen nicht erreicht, als Kinderspielbälle zu verzollen sein. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben ersucht, im Falle des Einverständnisses die Zollbehörden ihrer Verwaltungsbereiche in diesem Sinne mit Anweisung zu versehen, und bemerkt, daß ebenso wie die mit Tuch etc. überzogenen Bälle — zu vergleichen unter Ziffer 2 oben — auch massive Bälle, z. B. die sogenannten Hundebälle, die dazu verwendet werden, Hunden das Apportieren beizubringen, von der Zollbehandlung als Kinderspielzeug ausgeschlossen sind.

Tarifnummer 255. Sapo stearini kalinus (Stearin-Kaliseife) in Fässern. Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Die als sapo stearini kalinus (Stearin-Kaliseife) bezeichnete Ware ist nach dem Gutachten des Amtschemikers durch Verseifen von Stearinsäure mit Aetzkali oder Pottasche hergestellt und entspricht der im Arzneibuche für das Deutsche Reich aufgeführten Schmierseife (Kaliseife) sapo stearini kalinus. Sie befindet sich in festem ungeformten Zustand und soll in Fässern zur Einfuhr gelangen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Seife", Ziffer 2b. Die Ware soll zur Weiterverarbeitung für pharmazeutische Zwecke Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 256. Hartpetroleum in Schachteln. Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Hartpetroleum bezeichnete Ware stellt sich nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung als eine Art von festem Petroleum dar, welches wie feste Seife zu behandeln ist. Da das Hartpetroleum zum unmittelbaren Gebrauche zu Stücken geformt, auch in Schachteln verpackt eingeführt wird, so ist es nach der Tarifnummer 256 mit 30 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Petroleum", Absatz 2, und Stichwort „Seife", Ziffer 2a. Die Ware soll zum Feueranzünden Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 317. Bellit. Zollfrei. Die als Bellit bezeichnete, zur Holzkonservierung bestimmte Ware ist ein gelbbraunes, stark abfärbendes Pulver, das sich in 90 Prozent haltendem Weingeist teilweise mit rotbrauner Farbe löst. Die weingeistlöslichen Stoffe des Pulvers bestehen in aromatischen Nitroverbindungen. Der im Weingeist nicht lösliche Anteil ist im wesentlichen ein unreines Fluornatrium. Beim Veraschen liefert die Ware etwa 80 Prozent fast weiße, neutralreagierende, gleichfalls hauptsächlich aus Fluornatrium bestehende Asche. Nach der weiter vorgenommenen Untersuchung ist die Angabe des Fragestellers, daß die im Bellitpulver enthaltenen Nitroverbindungen ein Gemisch von Dinitrobenzol, Dinitrophenol und Dinitrokresol darstellen, nicht zu bezweifeln. Die Ware ist als eine aus zollfreien Einzelbestandteilen zusammengesetzte Mischung derjenigen Tarifnummer zuzuweisen, zu welcher ihr Hauptbestandteil gehört, und demnach als Fluornatrium nach der Tarifnummer 317 zollfrei zu belassen. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Fluornatrium" und Vorbemerkung 9. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 317. Flame-proofing powder. Zollfrei. Die als Flame-proofing powder (Flammenschutzpulver) bezeichnete Ware ist ein weißliches, kristallinisches Pulver von schwach salzigem Geschmack. Holz- und Gespinstwaren sollen mit ihr feuersicher gemacht werden. Nach der quantitativen chemischen Untersuchung besteht die Ware aus: 0,28 Prozent Feuchtigkeit bei 105° C. 25,82 Prozent Ammoniak, 60,82 Prozent Schwefelsäure. Sie stellt sich daher als Ammoniumsulfat ohne wesentliche Beimischungen dar. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Ammoniumsulfat". Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 580. Abfall von Kratzentüchern. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Abfall von Kratzentüchern bezeichnete Ware besteht aus schmalen, vom Kratzentuch abgeschnittenen Streifen, die wiederum aus mehreren Lagen eines mit Kautschuk getränkten, auf einer Seite mit Wollfilz belegten Baumwollengewebes bestehen. Es handelt sich vorliegend um Abfälle von Kautschukwaren, die im Tarif nicht besonders genannt sind. Da sie auch zu anderen Zwecken wie die Rohstoffe, von denen sie herstammen, verwendet werden können und tatsächlich zur Herstellung von Matten verwendet werden sollen, so sind sie nach Maßgabe ihrer Beschaffenheit zu verzollen. Sie stellen sich dar als mit Kautschuk getränkte Gespinstwaren aus anderen Spinnstoffen als Seide. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Kautschukwaren", Ziffer 1c. Herstellungsland ist Belgien.

Tarifnummer 174. Glutena. Zollsatz 18 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Glutena bezeichnete Ware bildet eine weiße, kleisterartige Masse. Sie besteht nach dem Ergebnis der chemischen und mikroskopischen Untersuchung in der Hauptsache aus mit Wasser angerührtem Dextrin und enthält daneben Magnesiumsulfat, verkleisterte Stärke, Kochsalz und Spuren von verseiftem Fett. Die Ware ist als ein mechanisches Gemenge, für das keine besondere Tarifvorschrift besteht, anzusehen und nach Maßgabe der Vorbemerkung 9 zum Warenverzeichnisse derjenigen Tarifstelle zuzuweisen, welche dem am höchsten belegten Bestandteil entspricht. Dieser Bestandteil ist das Dextrin, welches nach der nicht zu bezweifelnden Angabe des Fragestellers 40 Prozent des Gemenges betragen soll. Amtliches Waren-Verzeichnis „Dextrin". Die Ware soll als Schlicht- und Appreturmittel für Baumwollenwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist Holland.

Tarifnummer 260. Stauböl oder Fussbodenöl. Zollsatz 12 Mk., vertragsmäßig 7,50 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Stauböl (Dustless Oil) oder Fußbodenöl bezeichnete Probe besteht nach dem Gutachten der Kgl. Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern in München aus einem hellgelben Oel, in welchem sich ein kanariengelber Bodensatz befindet. Wird der Bodensatz durch Schütteln oder Umrühren in Suspension gebracht, so stellt die Probe eine undurchsichtige, stark gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit dar, aus welcher sich der gelbe Farbstoff nur nach tagelangem Stehen wieder abscheidet. Das abfiltrierte Oel ist fast geruchlos, zeigt schwach grünliche Fluoreszenz und enthält fettes Oel. Ein Gehalt an Harzöl war nicht nachweisbar. Der abfiltrierte Bodensatz besteht nach der qualitativen Analyse aus Bleichromat. Die quantitative Analyse führte zu folgenden Ergebnissen: Bleichromat 0,17 Prozent, Mineralöl (unverseifbares) etwa 88,00 Prozent, fettes Oel etwa 11,50 Prozent. Die Probe ist hiernach ein Gemisch von Mineralöl mit fettem Oel, das als Schmiermittel zollpflichtig ist. Amtliches Waren-Verzeichnis Stichwort „Mineralöle", Anmerkung 4 zu Ziffer 1. Der geringe Zusatz von Bleichromat, der eine Färbung des Gemisches bedingt, kann als unwesentlich außer Betracht bleiben. Die Ware soll zum Imprägnieren von Fußböden gegen Aufwirbeln von Staub Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 505. Oelleinen (Packleinen). Zollsatz 12 Mk. für einen Doppelzentner. Die als englisch Oelleinen oder braun Oelleinen, auch braun Packleinen bezeichnete Warenprobe besteht nach sachverständiger Untersuchung aus einem rohen groben Hanfgewebe, das mit einer teils aus wasserlöslichen Stoffen — anscheinend Leim oder Dextrin —, teils aus weichem Harze bestehenden gelbbraunen Masse überzogen und dadurch — abgesehen von den kleinen Stellen, die der Ueberzug wegen des weiteren Auseinanderliegens der groben Hanffäden nicht bedeckt — zweifellos vollkommen wasserdicht gemacht worden ist. Die Ware ist nach ihrer Beschaffenheit ausschließlich zu Verpackungszwecken verwendbar. Sie ist als ein mit einer aus Leim oder Dextrin und Harz bestehenden Masse wasserdicht gemachtes grobes Gewebe zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe", Ziffer 7b. Die nur auf Fabrikationsmängeln beruhenden schadhaften Stellen des Ueberzuges sind bei derartigen Oelleinen für die Beurteilung der Wasserdichtigkeit bedeutungslos. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 636. Magelitt. Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller als Magelitt bezeichneten Proben sind aus Korkabfällen unter Verwendung von Wasserglas und Kalk als Bindemittel durch Pressen hergestellt. Die Probe 1 ist eine Platte von 6 Zentimeter im Geviert, die Proben 2 und 3 sind Röhrenbekleidungen von 11 oder 8 Zentimeter Durchmesser und 6 oder 3,5 Zentimeter lichter Weite. Proben 1 und 2 haben die natürliche rotbraune Farbe des Korkholzes, die Probe 3 ist mit Asphalt überzogen. Alle drei Proben sind zollpflichtig nach der Tarifnummer 636 mit 10 Mk. für einen Doppelzentner. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kork" Ziffer 3. Die Ware soll zur Isolierung Verwendung finden. Herstellungsland ist Norwegen.

Tarifnummer 637. Platten aus Korkabfällen. Zollsatz 15 Mk. für einen Doppelzentner. Die Platten sind aus einer durch Zusammenpressen von Korkabfällen mit Bindemitteln hergestellten Masse durch Schneiden gewonnen. Die vorgelegten Platten weichen in der Größe von einander ab, durchschnittlich sind sie etwa 10 Zentimeter lang, 8 Zentimeter breit und 1 Zentimeter dick. Derartige Platten sind wie zugeschnittene Platten aus Kork ohne Rinde zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kork" Ziffer 4. Die Ware soll zur Isolierung Verwendung finden. Herstellungsland ist Rußland. Lediglich durch Zusammenpressen von zerkleinerten Korkabfällen unter Zusatz eines Bindemittels hergestellte Platten unterliegen der Verzollung nach der Tarifnummer 630, Zollsatz 10 Mk. für einen Doppelzentner.

Tarifnummer 655 und 670. Kabelpapier. Zollsätze 10 Mk., vertragsmäßig 3 Mk. für einen Doppelzentner und 15 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Kabelpapier bezeichnete Ware stellt ein geleimtes, bräunlichgraues, steifes, in der Masse gefärbtes Papier dar, welches auf einer Seite etwas geglättet ist und seiner ganzen Beschaffenheit nach sich nicht zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Lösch- oder Zeichenpapier eignet, wie dies auch von sachverständiger Seite bestätigt wird. Nach dem Gutachten der Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern in München gibt die Probe beim Betupfen mit Phloroglucinlösung einen hellroten Fleck. Nach der mikroskopischen Untersuchung besteht die Ware zum überwiegenden Teil aus Manilahanffasern und enthält neben geringen Mengen an Holzfasern (mechanisch bereitetem Holzstoff) noch eine etwas größere Menge von Zellstoffasern. Die Ware ist als Packpapier nach der Tarifnummer 655 mit 10 Mk., vertragsmäßig 3 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Wird das Papier in Rollen von einer Breite von 20 Zentimeter oder darunter eingeführt, so tritt die Verzollung nach der Tarifnummer 670 (Zollsatz 15 Mk. für einen Doppelzentner) ein, sofern nicht die Verwendung zur weiteren gewerbemäßigen Bearbeitung oder Verarbeitung



nachgewiesen wird. Die Ware soll zum Umwickeln von Kabeln Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich.

Tarifnummer 174. Zollbehandlung von Norgine. Unter der Bezeichnung Norgine wird aus Böhmen ein zur Appretur von Geweben bestimmter getrockneter Meerestangschleim eingeführt, für den die Verzollung als nicht besonders genannter, weder äther- noch weingeisthaltiger fester Pflanzenauszug zum Gewerbegebrauche nach der Tarifnummer 386 zum Satze von 40 Mk. für einen Doppelzentner in Frage gekommen ist. Die österreichisch-ungarische Regierung hat den Wunsch ausgesprochen, die Norgine als Schlichte nach der Tarifnummer 174 mit 18 Mk. für einen Doppelzentner abgelassen zu sehen, weil es sich lediglich um einen Ersatzstoff für Dextrin handelt. der denselben Verwendungszweck wie letzteres hat. Nach den angestellten Ermittelungen sind vom Standpunkt der inländischen Appreturmittel-Industrie gegen eine derartige Herabsetzung des Zolles für Norgine ausschlaggebende Bedenken nicht zu erheben. Da sich die Behandlung der Norgine als Schlichte auch nach Lage des Zolltarifs und des Warenverzeichnisses rechtfertigen läßt, ist es vertretbar, dem Wunsche der österreichisch-ungarischen Regierung entgegenzukommen. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben ersucht, die Zollstellen ihrer Verwaltungsbereiche mit entsprechender Anweisung zu versehen.

Tarifnummer 258. Rohvaselin (aus Vaselin und Paraffin) hergestellt). Zollsatz 12 Mk., vertragsmäßig 10 Mk. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Nach der zolltechnischen und chemischen Untersuchung stellt die Ware ein nicht wohlriechendes Rohvaselin von weicher, butterartiger Konsistenz mit schwach gelblichem Aussehen dar, das bei mehr als 35° C. zu einer klaren, hellgelben, blau fluoreszierenden Flüssigkeit schmilzt, und dessen Erstarrungspunkt zu 334° C. und spezifisches Gewicht zu 0,870 bei 15° C. ermittelt wurden. Auffällige Erscheinungen, die auf das Vorhandensein von Heilmitteln in der Ware schließen lassen könnten, wurden bei der Untersuchung nicht wahrgenommen. Die Ware ist hiernach als ein nicht wohlriechendes und nicht mit Heilmittelstoffen versetztes Vaselin zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Vaselin", Ziffer 1, Absatz 1. Die Ware soll zur Herstellung von Schuhputzmitteln und sonstigen Fetten Verwendung finden. Herstellungsland ist Galizien.

Tarifnummer 639. In der Masse schwarz gefärbte, rohe, geschnittene Zellhornplatten. Zollsatz 4 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht aus in der Masse schwarz gefärbten, rohen, geschnittenen Zellhornplatten, welche auf beiden Seiten die Schneidriefen deutlich erkennen lassen. Die Dicke der Platten beträgt 0,25, 0,38 und 0,54 Millimeter, die Flächenausdehnung 20 × 25 Zentimeter. Die Ware ist nach der Tarifnummer 639 mit 4 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhorn" Ziffer 1 und Anmerkung. Die Ware soll zur Anfertigung von Schuhösen Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich. J. B.

Zur Eisenbahnbeförderung von gebleichten Linters. (Nachdruck verboten.) Ueber die Aufnahme von gebleichten Linters in den Spezialtarif II und in das Verzeichnis der in großräumigen Wagen zu befördernden Güter verhandelte die ständige Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen in ihrer letzten Sitzung. Die Oldenburger Eisenbahndirektion berichtete hierüber u. a. folgendes: In der vorletzten Sitzung der Tarifkommission wurde über einen Antrag der königlichen Eisenbahndirektion Altona, die Position des Spezialtarifs II „Abfälle der Be- und Verarbeitung von Baumwolle usw." wie folgt zu ergänzen: „ferner die bei der Raspelung der Baumwollkerne vor deren Auspressung zur Oelgewinnung abfallende Baumwolle (auch Linters genannt) sowie Kunstbaumwolle" verhandelt. Im Anschluß hieran beantragt die königliche Eisenbahndirektion Cassel hinter den Worten „auch Linters genannt" einzufügen: „beide auch gebleicht".

In der genannten Sitzung ist der dringliche Beschluß gefaßt, dem Antrag der königlichen Eisenbahndirektion Altona stattzugeben, jedoch in der anderen Fassung, daß als neue Position in den Spezialtarif II aufgenommen werde: „Linters, rohe. Andere rohe Baumwolle siehe Spezialtarif I" und die Position des Spezialtarifs I „Baumwolle, rohe" der Zusatz gegeben werde: „Linters siehe Spezialtarif II."

In der fraglichen Sitzung wurde schon mündlich von der königlichen Eisenbahndirektion Cassel angeregt, auch die gebleichten Linters in den Spezialtarif II aufzunehmen, die Versammlung hielt es aber für erforderlich, daß dies geschäftsordnungsmäßig beantragt und geprüft werde und beschloß, durch den Zusatz „rohe" zum Ausdruck zu bringen, daß die Linters einstweilen nur in diesem Zustand detarifiert werden.

Die Eisenbahndirektion Cassel weist in ihrer Begründung darauf hin, daß sie in Uebereinstimmung mit anderen Verwaltungen die Abfälle der Be- und Verarbeitung von Baumwolle auch in gebleichtem Zustande nach dem Spezialtarif II abfertigen lasse, da bei dieser Ware, abweichend von der Baumwolle, die Anwendung des Spezialtarifs II nicht durch den Zusatz „rohe" eingeschränkt sei. Der Verwendungszweck als Nitrierbaumwolle zur Sprengstoffabrikation und der Preis (48 bis 50 Mk. pro 100 kg) seien dieselben für gebleichte Linters und gebleichte Baumwollabfälle. Bei der vorgeschlagenen neuen Fassung des Tarifs könne es zweifelhaft sein, ob gebleichte Linters und gebleichte Baumwollabfälle unter den Spezialtarif II fielen und es werde deshalb, um dies klarzustellen, der angegebene Zusatz beantragt.

Wir haben die Interessenten aufgefordert, zu diesem Antrage Stellung zu nehmen. Es sind Aeußerungen von den Handelskammern in M. Gladbach, Münster, Lennep, Hannover, Göttingen, Hamburg, Halberstadt, Potsdam, Schweidnitz, Sagan, Plauen, Zittau, Nürnberg, München, Rottweil und Heidelberg, sowie von einer Firma in Werdau eingelaufen; in allen wird die Detarifierung empfohlen.

In unserem Bericht über die vorletzte Sitzung ist mitgeteilt, daß der Preis der Linters für 100 kg nach den Ermittlungen der Eisenbahndirektion Altona von 35 bis 80 Mk., der Angabe der Handelskammer in Bremen von 24 bis 60 Mk. schwankt und die gangbarste Sorte Linters 40 bezw. 45 bis 50 Mk. kosten. Nunmehr sind noch folgende Preisangaben gemacht:

Handelskammer Hannover: Linters roh 30, gebleicht 60 bis 65 Mk., Baumwollabfälle roh 50 bis 55 Mk, gebleicht über 90 Mk.; Handelskammer Schweidnitz: Linters roh 25 bis 55 Mk., gebleicht 45 bis 75 Mk.; Firma in Werdau: Linters roh 30 bis 40 Mk., gebleicht 50 bis 60 Mk.; Handelskammer Zittau: Steigerung des Preises der Linters durch das Bleichen um 18 bis 20 Mk.

Wenn hiernach der Wert der Linters durch das Bleichverfahren verhältnismäßig auch erheblich gesteigert wird, so ist er an sich doch nicht so hoch, daß die Anwendung des Spezialtarifs II Bedenken unterliege. Da auch die Wettbewerbsverhältnisse durch die Detarifierung nicht berührt werden, empfehlen wir auch die gebleichten Linters in den Spezialtarif II zu versetzen.

Die gebleichten Baumwollabfälle nach diesem Tarif zu behandeln, ist schon wegen der Gleichstellung mit den Linters gegeben, zumal sie schon bisher diesen Tarif genossen haben und hiermit günstiger gestellt waren als die Linters. Wir halten es für geboten, im Tarif die gebleichten Abfälle besonders zu erwähnen, da unseres Erachtens Abfälle, die einer Fabrikationsbehandlung unterworfen sind, hierdurch zu einer neuen Ware werden.

Die Handelskammer in Rottweil hat die Frage aufgeworfen, ob unter gebleichten Linters auch die für Nitrierzwecke geeigneten, also gereinigten Rohbaumabfälle zu verstehen sind.

Die Linters werden in den Bleichereien nicht nur mit Chlor behandelt, sondern auch mechanisch und chemiseh von Resten der Samenkapseln, Holzteilen, Blättern, Staub und Sand gereinigt. Unseres Erachtens ist es nicht erforderlich, im Tarif besonders hervorzuheben, daß diese Reinigung den Spezialtarif II nicht ausschließt, ebensowenig wie eine Reinigung der Abfälle der Be- oder Verarbeitung von Baumwolle. Die Frage wird also ohne weiteres zu bejahen sein.

Nach der gegenwärtigen Fassung des Tarifs ist der beantragte Zusatz in etwas anderer Weise als von der antragstellenden Verwaltung vorgeschlagen, zu machen. Wir beantragen:

1. Bei der Position des Spezialtarifs II „Abfälle der Be- oder Verarbeitung von Baumwolle, soweit nicht im Spezialtarif III genannt" den Zusatz zu machen: „auch gebleicht".
2. Bei der Position des Spezialtarifs II „Linters, rohe" das Wort „rohe" zu ersetzen durch „auch gebleicht".
3. Den Beschluß für dringlich zu erklären.

Im Anschluß an diesen Berichtsantrag beantragte der Berichterstatter der Tarifkommission, „Linters auch gebleicht" in das Verzeichnis IV (großräumige offene Wagen) aufzunehmen. der Artikel sei ebenso sperrig wie die bereits dort genannten Abfälle der Be- und Verarbeitung von Baumwolle. Ferner möchte er über die schriftlichen Vorschläge der Verwaltung auch noch insofern hinausgehen, als er nicht nur die dringliche, sondern die äußerst dringliche Behandlung der Sache empfehle.

Der Berichterstatter des Verkehrsausschusses erklärte, daß der Auschuß den Anträgen zustimme. Uebrigens sei es ihm überhaupt nicht recht verständlich, daß man die gebleichte Baumwolle tarifarisch anders als die rohe behandelt habe, da die gebleichte von der rohen weißen Baumwolle mit dem bloßen Auge nicht einmal von einem Fachmanne, geschweige denn von den Dienststellen der Eisenbahn unterschieden werden könne.

Der Vertreter der kaiserlichen Generaldirektion in Straßburg hielt den Antrag sachlich nicht für begründet. Die Handelskammer Mülhausen i. E. habe sich dahin ausgesprochen, daß gebleichte Linters schon als veredelt anzusehen seien und bei ihrem Preise von 15—20 Mk. dem Spezialtarif I unterstellt werden müßten. Den Einspruch dieser Stelle, die mit den Verhältnissen zweifellos genau vertraut sei, halte er für begründet und für so beachtenswert, daß er die Versetzung der gebleichten Ware in den Spezialtarif I beantrage.

Der Vertreter des Tarifamts München schloß sich diesen Ausführungen an. Der erhebliche Preisunterschied, die Preislage an sich und allgemeine Tarifgrundsätze sprächen für eine verschiedene Tarifierung von rohen und gebleichten Linters. Demgegenüber könne er keinen zwingenden Grund für tarifarische Gleichstellung erkennen, insbesondere könne er den Umstand, daß bisher zum Teil irrtümlich ein zu niedriger Tarif angewendet worden sei, nicht als solchen Grund ansehen, und er halte es für bedenklich, daß neuerdings wiederholt einseitiger Auslegung oder auch falscher Tarifanwendung der Dienststellen eine ausschlaggebende Bedeutung bei der Detarifierung beigemessen worden sei.

Gegen den Abänderungsantrag der kaiserlichen Generaldirektion in Straßburg wird von verschiedenen Seiten eingewendet, daß wenn auch eine wesentliche Werterhöhung mit dem Bleichen verbunden sei, der Preis der Ware die Einreihung in den Spezialtarif II nicht hindere. Es bliebe auch zu berücksichtigen, daß die rohe



Baumwolle dem Spezialtarif I angehöre, zum großen Teil aber zu billigeren Ausnahmetarifen gefahren werde. Die gebleichten aber doch wertloseren Abfälle, die schon jahrelang den Spezialtarif II genossen hätten, würden mit der Versetzung in den Spezialtarif I also zum Teil ungünstiger behandelt werden. Eine Frachterhöhung werde die nicht unbedeutende Ausfuhr ungünstig beeinflussen. Die gebleichten Linters müßten wiederum den gebleichten Abfällen gleichgestellt werden.

Bei der Abstimmung wurden die Anträge vom Verkehrsausschuß einstimmig, von der Tarifkommission mit 10 gegen 4 Stimmen angenommen. Badermann.

Kongresse und Ausstellungen.

Der **Verein deutscher Chemiker** hielt in den Tagen vom 29. Mai bis 2. Juni 1902 seine 25 Hauptversammlung in Freiburg i. Br. ab, die einen glänzenden Verlauf nahm. In der Festsitzung erregten besonders Interesse die Vorträge von Geh. Rat Prof. Dr. Harries in Kiel und Dr. F. Hofmann in Elberfeld. Der verdiente Vorsitzende des Vereins, Geh Rat Dr. Duisberg überreichte Herrn Geh. Rat Harries für seine wissenschaftlichen Leistungen auf dem Gebiete des Kautschuks die goldene Liebig-Medaille und stiftete gleichzeitig eine Emil Fischer-Medaille, welche von Exzellenz Prof. Fischer selbst seinem früheren Schüler Dr. Hofmann überreicht wurde. — Die Veranstaltungen des Kongresses waren von einem Ortskomitee in außerordentlich schöner Weise vorbereitet, besonders hatten sich Prof. Dr. Gattermann und Prof. Dr. Fromm verdient gemacht. Eine beschränkte Anzahl der Festteilnehmer konnte noch an einem von Prof. Dr. Fromm und Gemahlin in Staufen veranstalteten Feste teilnehmen, das allen Beteiligten in schönster Erinnerung bleiben wird.

Technische Notizen.

Azetat-Lacke. Um Papier, Pappe, Gewebe u. dgl. derart zu imprägnieren, daß sie vollkommen wasserbeständig und damit abwaschbar werden, sind die aus Zelluloseestern, besonders Zelluloseazetaten, hergestellten Lacke infolge der großen Wasserfestigkeit des damit gebildeten Ueberzuges meist sehr geeignet. Insbesondere zeigen die Imprägnationen mit chloroformlöslichen Azetaten äußerst große Wasserbeständigkeit, während alkohollösliche und azetonlösliche Azetate zwar nur geringe, aber doch so merkliche Empfindlichkeit gegen Wasser besitzen, daß ihre Anwendung für viele derartige Zwecke ausgeschlossen ist. Gleich beim Erscheinen der Azetatlacke im Handel empfahl man sie zum Imprägnieren von Dokumenten und vermorschten historisch wertvollen Geweben, denn der früher für diesen Zweck benutzte Nitro- (Zapon-) Lack steht in dem schlimmen Ruf, daß die von ihm im Laufe der Zeit abgespaltene Salpetersäure die Dokumente vermürbt, daß er also dort zerstört, wo er schützen soll. Azetatlack könnte höchstens Essigsäure abspalten, deren Einfluß auf die Zellstofffaser praktisch ohne Belang ist. Ferner benutzte man den Azetatlack zum Lackieren von Fässern, um den Eintritt des Faßinhaltes in das Holz zu verhüten. Da chloroformlösliches Azetat nur in Tetrachloräthan, Chloroform und Essigsäure löslich ist, so sind die mit Azetat „ausgepichten" Fässer für Oele, Fette usw. undurchdringlich. Dasselbe gilt von Verpackungen für Speisefette, Butter usw. Ein weites Anwendungsgebiet findet der Azetatlack überall da, wo Papier, Pappe und Gewebe nicht nur wasserundurchlässig, sondern soweit wasserabstoßend gemacht werden sollen, daß sie selbst gegen Aufnahme von hygroskopischem Wasser geschützt sind. Z. B. dürften sich die Azetatlacke zum Tränken von Ballon- und Aeroplanstoffen, die durch die Imprägnierung weniger brennbar werden und sogar ein elektrisches Isolationsmaterial ersten Ranges darstellen, bestens geeignet sein. Auch zum Schutz von Patronenhülsen gegen Wasser sind Azetatlacke zu empfehlen. Beste Erfolge haben die Industrien bei Verwendung von chloroformlöslichen Azetatlacken zu verzeichnen, die durch abwaschbare Lacküberzüge ihre Erzeugnisse gegen Verschmutzen sichern müssen, vor allem sei hier an die Dauerwäschefabrikation erinnert. Auch die Spielkartenfabrikation wird in den Azetatlacken ein schätzenswertes Hilfsmittel zur Erzeugung schmutzsicherer, abwaschbarer Karten finden, sobald sie sich entschließen könnte, Druckfarben zu wählen, die vom Tetrachloräthan nicht zum Abschwimmen gebracht werden. Dasselbe gilt von der Plakatindustrie, vom Landkartendruck usw. Ueberstreicht man Pappe oder dicke Papiere mit dünnem Azetatlack ein oder mehrere Male, je nach Bedarf, so erhält man einen wasserfesten und nicht anschmutzenden Schutzüberzug, dabei bleibt je nach Konzentration des verwendeten Lackes das Gefüge der Oberfläche erhalten, so daß man dem Papier usw. die Imprägnierung nicht ansieht, oder es entsteht ein glänzender, hart auftrocknender Ueberzug. Auf jeden Fall bleiben die so imprägnierten Papiere abwaschbar und undurchdringlich für Oele, Fette, Seifenwasser usw. Will man Stoffe noch vollständiger imprägnieren, so empfiehlt es sich, sie zuerst in etwa 2½prozentigen Azetatlack einzulegen, den Ueberschuß durch Anpressen zu entfernen und dann die Oberfläche nochmals mit einer Schutzschicht aus konzentrierterem Lack zu versehen. Derartig imprägnierter Stoff eignet sich gewiß bestens für abwaschbare Wandbekleidung, ferner als Füllung für leichte Schranke, z. B. für Arbeiterkleiderschränke u. dgl. Ein besonderer Vorteil der Zelluloseazetate besteht darin, daß sie sich mit Farbstoffen (Anilinfarben) ohne besondere Vorbehandlung nicht direkt anfärben, so daß also auch Farbflecke, wie sie z. B. durch gefärbte Gewebe usw. auf derlei Ueberzügen entstehen können, mit Wasser vollkommen abwaschbar sind. Auch hier bewähren sich die chloroformlöslichen Azetate hervorragend, während die azetonlöslichen leicht Spuren von Farbstoffen aufnehmen, die durch Waschen nicht zu entfernen sind. Die azetonlöslichen Azetate erinnern in diesem Verhalten gegen Farbstoffe schon an das Verhalten der Nitrozellulosen. Der genannte Vorteil des Nichtanschmutzens durch Farbstoffe kommt hauptsächlich im Vergleich zu Ueberzügen aus Nitrozelluloselacken (Zaponlack, Kollodiumlack) in Betracht, welche Lacke ziemlich beträchtliches Anfärbevermögen besitzen. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, indem man z. B. von drei weißen Pappstreifen den einen mit Nitrozelluloselack, den anderen mit azetonlöslichem Azetat imprägniert und alle drei nach dem Trocknen mit Kopierstift (Tintenstift) anschmutzt. Bürstet man nun die angeschmutzten Stellen mit Seifenwasser kräftig ab und spült dann mit etwas Wasser nach, so zeigt sich folgendes: Bei dem mit Nitrozelluloselack imprägnierten Pappstreifen sind die Farbstriche nicht verschwunden; der Farbstoff ist zum Teil in die Umgebung der ursprünglichen Striche ausgeblutet. Bei dem mit azetonlöslichem Azetat behandelten Pappstreifen sind die Farbstriche zum größten Teil verschwunden; sie sind aber doch noch deutlich sichtbar, indem das Azetat Farbstoffspuren aufgenommen hat, die auch durch wiederholtes Waschen nicht entfernt werden können. Der mit chloroformlöslichem Azetat imprägnierte Pappstreifen jedoch ist vollkommen weiß geworden; auf ihm sind auch die letzten Spuren der Farbstriche verschwunden. Zu diesen Vorteilen der Lacke aus chloroformlöslichen Azetaten kommt noch der der absoluten Feuersicherheit hinzu. Die chloroformlöslichen Azetate lösen sich nämlich in nicht brennbaren Lösungsmitteln, während das für die azetonlöslichen Azetate verwandte Azeton leicht brennt, Nitrozellulose aber an sich ein sehr feuergefährlicher Körper ist, erst recht natürlich in äther-alkoholischer Lösung. Chloroform ist für Lacke aus chloroformlöslichen Azetaten weniger zu empfehlen; abgesehen von seinem ziemlich hohen Preis hat es einen sehr niedrigen Siedepunkt (66° C.) und ist dementsprechend sehr flüchtig. Sehr geeignet ist dagegen das viel billigere Tetrachloräthan (Azetylentetrachlorid), welches den hohen Siedepunkt von 147° C. besitzt, trotzdem aber flüchtig genug ist, um genügend schnelles Trocknen des Lackes zu ermöglichen. Die Verwendung des Tetrachloräthans als Lösungsmittel für Azetylzellulose ist durch D. R.-P. 175379 gesetzlich geschützt. Mancher wird sich vielleicht im ersten Moment an dem eigentümlichen Geruche des Tetrachoräthans stoßen; nicht daß dieser besonders unangenehm wäre, aber er benimmt bei längerem Einatmen den Kopf. Es ist jedoch ein Leichtes, sich hiergegen zu schützen, indem man beim Verarbeiten des Lackes mit der nötigen Vorsicht zu Werke geht und insbesondere durch Abdecken der Gefäße, Ventilation usw. bewirkt, daß keine größeren Mengen des Lösungsmittels die Arbeitsräume erfüllen. Ich habe auf diese Weise Mengen von Tetrachloräthanlack verarbeitet, ohne daß ein Arbeiter auch nur die geringste Belästigung verspürte. An den imprägnierten Sachen ist der Geruch nach völligem Austrocknen kaum noch wahrzunehmen und verliert sich bald. Je nach den Umständen kann der Geruch auch durch Zusätze verdeckt werden. In sehr schwierigen Fällen (bei dickeren Schichten usw.) hat sich nachträgliche Behandlung mit Alkohol, wo solche möglich ist, sehr bewährt, da dieser auch die letzten Spuren des Tetrachloräthans aus der Lackschicht entfernt. Hand in Hand mit der Eigenschaft der Wasserbeständigkeit geht hohes Isolationsvermögen, denn da das Azetat nicht hygroskopisch ist und schon an sich einen schlechten Leiter darstellt, so isolieren die damit überzogenen Stoffe auch in feuchten Räumen dauernd. So stellen z. B. mit Azetatlack überzogene Papierstreifen einen sehr guten Isolator dar und übertreffen in dieser Beziehung Vulkanfiber bei weitem. Das Auftragen des Lackes auf Gewebe, Papierbahnen u. dgl. kann durch Tauchen (Durchziehen durch den Lack) oder auch durch Auftragwalzen (wie in den Lackier- oder Emailliermaschinen) erfolgen. Geformte Gegenstände wird man vorteilhaft eintauchen und abschleudern. Dabei haben Versuche ergeben, daß Zelluloseazetatlack meist bedeutend ergiebiger arbeitet als z. B. Nitrozelluloselack, so daß z. B. bei letzterem eine vier- bis fünfmalige Behandlung eines Gewebes erforderlich war, um die gleiche Wirkung zu erzielen wie durch eine ein- bis zweimalige Behandlung mit Azetatlack. Dies ist für die Preisstellung wichtig, da diese größere Ergiebigkeit den höheren Preis des Azetatlackes meist weitgehend auszugleichen vermag. Wo es sich aber um Wirkungen handelt, die durch andere Lacke nicht so vollkommen oder gar nicht erzielbar sind — (man denke z. B. an die oben dargelegte Vermeidung des Anschmutzens durch Farbstoffe) — da fällt der höhere Preis kaum in die Wagschale, zumal wenn man die übrigen Vorteile wie Feuersicherheit, größere Wasserbeständigkeit usw. in Betracht zieht. (Papierzeitung.)

Verfahren zur Behandlung von rohen und verarbeiteten Jute-, Hanf-, Flachs- und anderen Gespinstfasern. (Richard Schreckenbach, Salzgitter.) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von rohen Fasern und Geweben aus Ramié, Flachs, Jute,



Hanf und anderen Gespinstfasern. Das neue Verfahren bezweckt, die so behandelten Stoffe weicher und geschmeidiger zu machen, insbesondere aber durch Erhöhung der Teilbarkeit der Faser die Verspinnung zu höheren, feineren Garnnummern zu ermöglichen.

Es sind bereits Verfahren bekannt, Pflanzenfasern durch eine künstlich eingeleitete Gärung aufzuschließen. Demgegenüber besteht das Wesen des neuen Verfahrens darin, daß die zu behandelnden Stoffe einem Gärbade ausgesetzt werden, dem zur Erzeugung des wirksamen Gärpilzes Glyzerin zugesetzt wird, worauf dann die so behandelten Stoffe in weichem Wasser ausgespült und getrocknet werden. Um eine noch höhere Teilbarkeit der Faser zu erzielen, kann man die dem Gärprozeß ausgesetzt gewesenen Fasern nach dem Ausspülen in ein Bad mit einer schwachen, wäßrigen Lösung von Natriumsuperoxyd (1/2 bis höchstens 3 pCt.) bringen, worauf dann wieder in der oben angegebenen Weise das Nachspülen in weichem Wasser erfolgt.

Im folgenden soll eine beispielsweise Ausführungsform des Verfahrens angegeben werden, und zwar in Bezug auf Jute. Zur Behandlung von 50—60 kg Jute wird diese einem Gärbade von 100 Liter weichem Wasser ausgesetzt, dem 2,5 kg Zucker und 1,5 kg beste Branntweinhefe, sowie noch 0,25—0,5 kg Glyzerin zugesetzt sind. Dieses Bad wird auf einer Temperatur von 25—28° C. gehalten. Nach der erfolgten Gärung kann man die Fasern, wenn sie den erwünschten Grad von Weichheit noch nicht erlangt haben, nochmals dem oben genannten Gärbade aussetzen, das dann zur Verstärkung der Wirkung einen weiteren Zusatz von 2,5 kg Zucker und 0,25 kg Glyzerin erhält. Nachdem die Stoffe aus diesem Bade herausgenommen sind, erfolgt das Spülen in weichem Wasser und erforderlichenfalls das Trocknen.

Das Wesen dieses Gärbades und seine Unterscheidung gegenüber anderen, bekannten Gärungsprozessen besteht in der Beigabe von Glyzerin, das als Nährmittel für den hier zu erzeugenden Gärpilz dient. Dieser besondere Gärpilz hat die Wirkung, daß er die gummiartigen Stoffe der Faser auslöst und die Zellenbündel lockert, den Zellenkern selbst aber unbeschädigt läßt. Es wird dadurch eine schöne, schlanke, in höchstem Maße teilbare Faser erzielt, die sich zum Verspinnen bis zu Nummer 60 und höher vorzugsweise eignet. — Hierdurch unterscheidet sich das neue Verfahren von ähnlichem, bereits bekannten Verfahren, die teils eine wollartige Beschaffenheit der behandelten Faser erzielen wollen, andrerseits den Zellkern absichtlich vollkommen zerstören. Bei allen diesen bekannten Verfahren wird nicht der mit der vorliegenden Erfindung erstrebte und tatsächlich erreichte Erfolg erzielt, daß nämlich bei unverminderter Reißwiderstandsfähigkeit eine glatte, schlanke Faser erhalten wird. Diese Eigenschaften müssen aber vereint vorhanden sein, wenn man ein schönes Garn herstellen will.

Die oben beschriebene Jutebehandlung hat gegenüber anderen bekannten Verfahren den Vorteil, daß die so lästige Beifügung von Fischtran und ähnlichen Fetten oder Oelen fortfallen kann. Diese Beifügungen sind bisher erforderlich gewesen, da es auf andere Weise nicht gelingen wollte, der Faser die erforderliche Weichheit mitzuteilen. Hierin liegt auch der Grund dafür, daß infolge des tranigen Geruchs, den die fertigen Fabrikate bisher hatten, diese von der Verwendung für ihnen sonst zugängliche Anwendungsgebiete ausgeschlossen waren.

Wie bereits oben erwähnt, kann man die nach dem neuen Verfahren behandelten Jutefaser in denjenigen Fällen, wo es sich um die Erzielung einer ganz besonderen Teilbarkeit der Faser, die dann bis zu Nummer 300 und höher versponnen werden kann, handelt, nach dem Ausspülen einem Bade aus höchstens dreiprozentiger, wäßriger Lösung von Natriumsuperoxyd aussetzen. Die Fasern bleiben drei Tage lang in diesem Bade, werden dann nochmals gespült und in beliebiger Weise weiter verarbeitet. Derartig behandelte Fasern ähneln an Glanz, Weichheit, Geschmeidigkeit uud dem Grade ihrer Teilbarkeit nach durchaus der besten Seide. Es sei hierzu noch bemerkt, daß an sich die Verwendung von Natriumsuperoxyd als Bleichmittel bekannt ist, nicht aber als Mittel zur Erzielung einer erhöhten Teilbarkeit. Diese letztere Wirkung durch den Zusatz von Natriumsuperoxyd konnte auch bei den bekannten Verfahren nicht eintreten, weil sie abhängig ist von der Auflockerung der Zellenbündel, die bei den bekannten Gärverfahren nicht möglich war. Erst durch die Auflockerung des Zellenbündels, wie sie das neue Verfahren erzielt, wird dem Natiumsuperoxyd Gelegenheit gegeben, die Fasern derart zu durchdringen, daß dadurch eine bis ins Feinste gehende Teilbarkeit der Fasern hervorgerufen wird. Das zugesetzte Natriumsuperoxyd wird natürlich auch beim neuen Verfahren eine bleichende Wirkung ausüben, doch soll diese nebenher gehende Wirkung keinen Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden. Es versteht sich, daß das oben angegebene Verfahren, dessen Verwendung beispielsweise bei Jute näher beschrieben worden ist, auch für alle anderen Faserstoffe, Flachs, Hanf, Remiéfasern u. dgl. sich eignet.

Patentansprüche. 1. Verfahren zur Behandlung von rohen und verarbeiteten Jute-, Flachs-, Hanf-, Ramié- u. dgl. Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß die rohen Fasern, bezw. die Garne und Gewebe aus diesen Faserstoffen einem Hefe enthaltenden Gärbade ausgesetzt werden, dem Glyzerin zugesetzt wird, worauf dann die so behandelten Stoffe in weichem Wasser ausgespült und gegebenenfalls getrocknet werden. — 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung einer noch höheren Teilbarkeit die Fasern nach dem Gärbade in ein Bad einer wäßrigen Lösung von Natriumsuperoxyd gebracht werden.

Personalnotizen.

Mülhausen i. E. Prof. Dr. Bronnert, Direktor der Vereinigten Glanzstofffabriken und Mitglied der I. Kammer für Elsaß-Lothringen, stiftete anläßlich des 40-jährigen Jubiläums der Kaiser-Wilhelms-Universität 10 000 Mk. für allgemeine Universitätszwecke.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

38h. B. 58097. Verfahren zum Trocknen von Holz und anderen feuchten Gegenständen. — Dr. E. R. Besemfelder in Charlottenburg. — 31. III. 10.

12o. B. 62332. Verfahren zur Darstellung von Diolefinen. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — 14. III. 11.

12o. K. 47775. Verfahren zur Darstellung von in Essigsäure und in Chloroform unlöslichen Azetylzellulosen. — Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. — 28. IV. 11.

29b. H. 55092. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösung. — E. de Haën, Chem. Fabrik „List" in Seelze bei Hannover. — 12. VIII. 11.

29b. T. 16544. Verfahren zur Darstellung von Zelluloselösungen. (Zus. zu Anm. T. 15850.) — Dr. Wilhelm Traube in Berlin. — 5. VIII. 11.

39a. D. 24930. Vorrichtung zum Räuchern von Kautschukmilch. — Robert Derry in Singapore. — 29. III. 11.

12o. F. 32558. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Pinakons. — Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 1. III. 11.

39b. C. 20131. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Chemische Werke, vorm. Dr. Heinrich Byk in Charlottenburg. — 17. XII. 10.

39b. L. 30181. Verfahren zur Herstellung von zelluloidähnlichen Massen. — Celluloid Company in Newyork. — 3. V. 10.

39b. L. 32461. Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Kasein bezw. einem Gemisch dieser Stoffe. L. L. Th. Labbé in Asmières (Seine). — 27. V. 11.

Erteilungen:

29a. 248349. Spinnmaschine für Kunstfäden. — Benno Borzykowski in Charlottenburg-Berlin. — 16. IX. 10.

29b. 248172. Verfahren zum Fällen von Gebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. — Rudolf Pawlikowski in Görlitz, Louisenstr. 13. — 2. X. 10.

29b. 248303. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen. — Henry Bernstein in Philadelphia. — 15. VII. 10.

39a. 248268. Vorrichtung zum Ueberziehen von Webstoffen mit einer Schicht aus Gummi oder einem ähnlichen Stoff. James Meade in Stoughton, V. St. A. — 28. XII. 10.

39b. 248178. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. — Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich. — 21. XI. 11.

39b. 248399. Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Polymerisation des in Kautschuk oder kautschuk-ähnliche Substanzen überzuführenden Butadiens, seiner Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 24. III. 11.

29b. 248559. Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen. — (Zus. zu Pat. 240751.) — Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach. — 26. III. 09.

39a. 248538. Verfahren zum Gießen von Hohlkörpern. — Paul Zierow in Berlin, Schönhauser Allee 179. — 25. I. 11.

39b. 248484. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Alkalialbuminaten — Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteine-Maatschappy in Amsterdam. — 30. VIII. 10.

39b. 248592. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder unter Verwendung von Lederabfällen. — Hide-Ite Leather Company eingetragene Genossenschaft in Boston, V. St. A. — 8. I. 11.

80b. 247396. Verfahren der Verwertung von Abfällen von Steinholzmassen. — Deutsche Xylolithfabrik in Potschappel. — 29. X. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

1. Juli 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 13

Ueber den künstlichen Kautschuk vom wissenschaftlichen Standpunkt.

Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Carl Harries in Kiel.

(Vortrag, gehalten auf der Jubiläums-Generalversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Freiburg i. B. 1912.)

Hochansehnliche Festversammlung! Es ist nicht lange her seit ich ihnen auf der Generalversammlung unseres Vereins zu Danzig eine Uebersicht über den damaligen Stand meiner Untersuchungen auf dem Gebiete des natürlichen Kautschuks geben durfte. Trotzdem hat die Chemie des Kautschuks gerade in dieser Zeit einen wesentlichen Erfolg erzielt. Als solcher kann wohl die Verwirklichung der Synthese oder besser gesagt der künstlichen Bereitung des Kautschuks betrachtet werden, da er die Möglichkeit seiner technischen Verwertung in unmittelbare Nähe bringt. Ueber diesen künstlichen Kautschuk in wissenschaftlicher Beziehung einige Mitteilungen zu machen, bin ich hier heute eingeladen worden, für welche hohe Auszeichnung ich Ihnen herzlich danke. Allerdings möchte ich mich von vornherein entschuldigen, wenn ich eine populäre Darstellung dieses komplizierten Stoffes vom wissenschaftlichen Standpunkt nicht immer durchführen kann.

Das Ausgangsmaterial für die künstliche Bereitung des Kautschuks ist das Isopren, ein verhältnismäßig einfacher Kohlenwasserstoff, der Butadienreihe zugehörig, der demnach auch den Namen β-Methylbutadien führt. Dieses wurde bereits vor ca. 50 Jahren von Williams entdeckt, als er den natürlichen Kautschuk trocken destillierte; hierbei bildete sich das Isopren aber nur in sehr kleinen Mengen und auch nicht einmal rein. Später fand Tilden, daß es aus Terpentinöl entsteht, wenn man dieses Produkt der Nadelhölzer durch glühende Röhren leitet. Wie Gottlob und ich später zeigen konnten, ist es nicht der Hauptbestandteil des Terpentinöls, das Pinen, sondern das Dipenten, welches die Spaltung zu Isopren erleidet. Diese Methode ist durch uns und Staudinger sehr verbessert worden, sie dürfte indessen technisch kaum Wichtigkeit erlangen.

Viele Forscher haben sich mit der Aufklärung der Konstitution des Isoprens und seiner Bereitung beschäftigt, aber bis in die neueste Zeit blieb es ein schwer zugänglicher Stoff. Doch kann auch das Problem der billigen Herstellung des Isoprens jetzt als gelöst betrachtet werden; auf diese mehr technische Seite kann ich hier nicht eingehen. Auch das Butadien oder Erythren, das einfachste Glied der Reihe der zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffe und das nächst höhere Homologe, das β-γ-Dimethylbutadien, sind jetzt ebenfalls leicht zugänglich. Das ist besonders wichtig, weil nach denselben Methoden, wie das Isopren in einen künstlichen Kautschuk übergeführt werden kann, der dem natürlichen entspricht, sich auch das Butadien und das Dimethylbutadien in kautschukähnliche Produkte umwandeln lassen, die man als niedere und höhere Homologe des Kautschuks anzusehen berechtigt ist. Hier bietet sich der chemischen Forschung noch ein weites Feld, und man kann der Versuchung nicht widerstehen zu prophezeien, daß das Gebiet in Zukunft vielleicht eine ähnliche Entwickelung wie dasjenige der Farbstoffe nehmen wird. Man wird für jeden Zweck seinen besonderen künstlichen Kautschuk herstellen.

Derjenige, der den genialen Gedanken zuerst geäußert hat, daß das Isopren zum Kautschuk in einem ähnlichen Verhältnis wie das Styrol zum Parastyrol stehe, war der Franzose Bouchardat, von dem auch der technisch wertvolle Nachweis herrührt, daß sich beim Erhitzen von Terpentinöl-Pinen mit Säuren, Abkömmlinge des Borneols, des nahen Verwandten des Kamphers, bilden. Bouchardat beobachtete 1879, daß aus Isopren mit Salzsäuregas neben Isoprenhydrohalogeniden ein Stoff von kautschukähnlichen Eigenschaften entsteht. Diese Versuche sind von Tilden 1882—84 weiter verfolgt worden; obwohl aber später zahlreiche Chemiker die Versuche wiederholten, gelang es nicht mehr, die von den ersten Entdeckern eingehaltenen Bedingungen aufzufinden, weswegen die behaupteten Resultate oft so auch von mir angezweifelt worden sind.

Da es heute aber außer Zweifel steht, daß Isopren in Kautschuk überführbar ist, so müssen wir die Priorität von Bouchardat und Tilden anerkennen.

Vom Jahre 1884—1910 hörte man nichts weiter über den künstlichen Kautschuk in der Oeffentlichkeit. Gelegentlich meines Vortrags in Danzig 1907 habe ich darauf hingewiesen, daß nach der von mir aufgestellten Konstitution des natürlichen Kautschuks, die Möglich-

keit des Uebergangs von Isopren in Kautschuk gegeben wäre. Im Jahre 1910 war ich dann in der Lage, gelegentlich eines Vortrages in Wien mitzuteilen, daß es den Elberfelder Chemikern, Dr. Fritz Hofmann und Dr. Carl Coutelle, 1909 gelungen sei, aus Isopren nach einem geheimen Verfahren Kautschuk herzustellen. Sodann konnte ich über das Gelingen eigener Versuche berichten, die darin bestanden, daß, wenn Isopren mit Eisessig bei ca. 100° im Rohre tagelang erhitzt wird, Kautschuck entsteht. Nachträglich erfuhr man, daß das Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken einfach in der Einwirkung von Wärme auf die Butadiene beruhe. Man nennt die Methode heute meistens das Autopolymerisationsverfahren. Durch die Patentliteratur wurde alsbald darauf bekannt, daß auch eine Reihe anderer Fabriken, insbesondere die Badische Anilin- und Sodafabrik sich auf diesem Gebiete erfolgreich betätigt hatten. Auf die Erklärung, wie man sich den merkwürdigen Uebergang des niedrig siedenden, leicht flüssigen Kohlenwasserstoffs Isopren in einen so zähen festen Stoff, wie es der Kautschuk ist, vorzustellen hat, komme ich nachher zurück.

Später habe ich gefunden, daß die Polymerisation des Isoprens zu Kautschuk durch Zusatz mancher Stoffe beschleunigt, durch andere aber benachteiligt wird, so z. B. begünstigt blankes Kupfer die Bildung von Terpenen, welche man natürlich möglichst vermeiden möchte, Zusatz von kleinen Mengen von Harzen zum Isopren gibt schmierige unbrauchbare Produkte, Eiweißstoffe dagegen befördern nach einer Patentanmeldung der Elberfelder Farbenfabriken die Polymerisation zu Kautschuk.

Bei Zimmertemperatur findet die Autopolymerisation beim Isopren und Butadien außerordentlich langsam statt, nur das Dimethylbutadien geht manchmal beim Stehen explosionsartig in ein weißes festes unlösliches Produkt über, wie schon vor 12 Jahren Kondakow beobachtete. Dasselbe ist aber nicht identisch mit der durch Wärmepolymerisation erhaltenen Substanz.

Ganz besonders verhält es sich mit der Wirkung der Alkalimetalle auf die Butadiene, wie ich im Sommer des Jahres 1910 entdeckte. Schließt man Butadien in einer Röhre mit Natriumdraht ein, so verschwindet das Butadien nach einigen Stunden vollständig darin und ein kautschukartiger Stoff klettert förmlich an den Natriumdrähten hinauf. Auch Isopren wird durch Natrium viel leichter als durch blosses Erhitzen für sich in einen Kautschuk verändert. Jedoch nun kommt das Merkwürdige, diese sogenannten „Natriumkautschuke", obwohl sie sich in physikalischer Beziehung ganz wie Kautschuk verhalten, sich z. B. vulkanisieren lassen, sind nicht identisch mit den anderen den natürlichen entsprechenden Produkten.

Und so gelange ich jetzt zur Erläuterung einer sehr wichtigen Frage, nämlich der des Nachweises der Identität der Kautschuke im allgemeinen und im besonderen. Ist der künstliche aus Isopren bereitete Kautschuk überhaupt chemisch identisch mit dem natürlichen? Wenn man jetzt übersieht, was alles aus diesem Kohlenwasserstoff entstehen kann, wirklicher Kautschuk, Natrium-Kautschuk, Terpene, Harze, Lacke, Schmieren, so muß man über die Leichtigkeit erstaunen, mit der die früheren Forscher das von ihnen erhaltene Produkt als wirklichen Kautschuk angesprochen haben. Es hat eines sehr langen Weges bedurft, um diesen Nachweis für gewisse Stoffe, die unter oben angeführten ganz bestimmten Bedingungen bereitet wurden, zu führen, andere dagegen auszuscheiden, und sie in eine besondere Kategorie zu verweisen.

Zur Zeit von Bouchardat und Tilden hatte man eigentlich gar keine Mittel, um einen solchen Nachweis zu führen, das mag ihnen als Entschuldigung dienen. Denn das damals allein bekannte sogenannte Tetrabromid des Kautschuks, welches man zu einem Nachweis benutzen könnte, ist sehr wenig charakteristisch, sehr schwer rein zu erhalten, außerdem liefert der Natriumisoprenkautschuk ein ähnliches Derivat. Die Nitrosite sind viel später erst von mir entdeckt worden, aber auch diese eignen sich nicht zu einem exakten Nachweis, da sie amorph sind und sich sehr schwierig rein darstellen lassen.

Allein die Oxydationsmethode durch Ozon, seit 1903 von mir ausgearbeitet, hat zum Ziele geführt, wenigstens in chemischer Beziehung Anhaltspunkte sowohl über die Natur des Kautschuks selbst zu geben, als auch mit ihrer Hilfe zu beweisen, ob ein wirklicher Kautschuk vorliegt oder nicht.

Ich will daher zunächst mit kurzen Worten das Prinzip der Reaktion zwischen Ozon und ungesättigten Kohlenwasserstoffen streifen, wie es sich als Resultat der neuesten Untersuchungen von mir und meinen Schülern Koetschau, Haeffner, Evers, von Riedenstein, Seitz und Hagedorn ergeben hat. Das Butylen $CH_3.CH=CH.CH_3$ z. B. addiert mit Reinozon (Ozon mit Natronlauge und konz. Schwefelsäure gewaschen) die Elemente des Ozons und liefert ein sehr flüchtiges Oel, das normale monomere Ozonid $CH_3.CH-CH.CH_3$, daneben eine dickölige Verbin-

$$\begin{array}{c} CH_3.\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}.CH_3 \\ O-O-O \end{array}$$

dung von derselben Zusammensetzung, aber der doppelten Molekulargröße. Mit starkem Rohozon erhält man andere Resultate, indem nämlich hierbei Körper entstehen, die auf die Anlagerung von Oxozon O_4 hinweisen, und zwar gewinnt man ebenfalls zwei Formen, ein flüchtiges Oel, das monomere Oxozonid $CH_3-CH.CH.CH_3$

$$\underset{O_4}{\diagdown\diagup}$$

und einen dickflüssigen Syrup derselben Formel, aber der doppelten Molekulargröße.

Interessant ist nun, daß das monomere normale Butylen-Ozonid durch Weiterbehandlung mit Ozon unverändert bleibt, während das dimere dabei in das dimere Oxozonderivat umgewandelt wird. Entsprechend haben sich der Isoprenkautschuk, wie der natürliche Kautschuk charakterisieren lassen. Nur beobachtet man keine flüchtigen Ozonide, sondern zähe Sirupe, das normale Diozonid $C_{10}H_{16}O_6$ mit 6% Reinozon und das Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_8$ mit Rohozon gewonnen. Das normale Kautschukdiozonid $C_{10}H_{16}O_6$ läßt sich durch starkes Ozon in das Dioxozonid überführen, entspricht also dem dimolekularen Butylenozonid, da es wie dieses 2 Ozongruppen enthält.

Sodann komme ich zur Erörterung der Frage, was verstehen wir denn zur Zeit unter einem wirklichen Kautschuk? Wenn ich vom wissenschaftlichen Standpunkt aus in folgendem die Frage zu präzisieren versuche, so möchte ich vorweg bemerken, daß ich diese Definition mit allem Vorbehalt gebe, nur unter Berücksichtigung meiner bisherigen Erfahrungen. Das aus Isopren bereitete Produkt muß ebenso wie der natürliche Kautschuk eine zähe, elastische Beschaffenheit besitzen, in Aether, Benzol, Chloroform frisch bereitet nicht zu schwer und nicht zu leicht löslich sein, und muß bei längerem Aufbewahren allmählich schwer löslich werden. Mit 6% Reinozon behandelt muß es ein dicköliges etwas explosives Diozonid $C_{10}H_{16}O_6$ und mit Rohozon ein Dioxozonid $C_{10}H_{16}O_8$ bilden, welches bei der Spaltung mit Wasser eine ganz bestimmte Zersetzungsgeschwindigkeit und ganz bestimmte Mengenverhältnisse der Spaltungsprodukte an Laevulinaldehyd $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO$, bezw. dessen Peroxyd $CH_3.CH_2.CO_2.CH_2.CHO_2$ und an Laevulinsäure ergeben, nämlich das Diozonid $^2/_3$ Aldehyd und

$^1/_3$ Säure, das Dioxozonid umgekehrt $^1/_3$ Aldehyd und $^2/_3$ Säure. Entsprechende Reaktionen müssen die Homologen Kautschuke anzeigen. Der Butadienkautschuk muß bei der Spaltung seines Diozonid, Succinaldehyd $CHO\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CHO$ und Bernsteinsäure, der Dimethylbutadienkautschuk nur Azetonylazeton $CH_3\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,CH_3$ liefern. Die nach dem Elberfelder Polymerisationsverfahren und nach meiner Eisessig-Methode bereiteten Kautschuke entsprechen auch in der Tat dieser Charakterisierung.

Bei diesen Untersuchungen über die Spaltungsprodukte der Ozonide sind mir meine früheren Arbeiten über aliphatische Ketoaldehyde und Dialdehyde sehr zu statten gekommen. Den Laevulinaldehyd entdeckte ich schon im Jahre 1897, den Succindialdehyd 1901. Ohne die genaue Kenntnis der Eigenschaften dieser außerordentlich empfindlichen Körper, wäre ein solcher Nachweis kaum durchzuführen gewesen. Das Azetonylazeton wurde von Paal und Knorr beschrieben. Allen diesen Stoffen ist die Stellung 1.4 der Carbonyle eigen und so zeigen sie die sogenannte Knorr sche Pyrrolreaktion. Man braucht also bei der orientierenden Prüfung zunächst nur eine kleine Probe des Kautschuks zu ozonisieren, das Ozonid mit Wasser zu kochen und die Pyrrolprobe auszuführen, um sofort Anhaltspunkte zu haben, ob ein wahrer Kautschuk vorliegt oder nicht.

Nach den geschilderten Gesichtspunkten habe ich weiter den natürlichen und den künstlichen Kautschuk aus Isopren miteinander genau verglichen und bin zu dem Resultate gekommen, daß beide in chemischer Beziehung identisch sind. Am besten kann man das Ergebnis dieses Vergleichs auch einem größeren Hörerkreis durch ein Kurvenbild verdeutlichen, welches dadurch entsteht, daß man die allmähliche Abnahme der Menge des Ozonids, welche durch Kochen mit Wasser herbeigeführt wird, mißt und die erhaltenen Werte auf die Ordinate, die Zeiten auf die Abszisse aufträgt. Man erhält so die Zersetzungskurven der Kautschukozonide, die bei Uebereinstimmung für die Identität der Verbindungen sprechen. Hieraus kann man entnehmen, daß die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen künstlichen Produkte, durch Wärmepolymerisation oder durch Erhitzen mit Eisessig bereitet, sich völlig mit demjenigen eines guten Parakautschukes decken (Fig. 1). Ich war genötigt, diesen Weg zur Führung eines Identitätsnachweises, welcher der physikalischen Chemie entnommen ist, auszuarbeiten, weil die in anderen Körperklassen bisher üblichen Methoden, — Vergleich der Schmelzpunkte und Löslichkeitsbestimmungen — auf dem Gebiete des Kautschuks nicht anwendbar sind. Wir haben es nicht mit krystallisierbaren, sondern mit Abkömmlingen von kolloidalen Stoffen zu tun, und zwischen ersteren und letzteren besteht praktisch ein sehr großer Unterschied. Selbst wenn diese neue Methode noch wesentlich verfeinert wird, möchte ich doch Bedenken tragen, aus ihr allein bindende Schlüsse zu ziehen, ohne eine genaue quantitative Bestimmung der einzelnen Spaltungsstücke zu berücksichtigen. Aber auch letzterer Vergleich hat sehr befriedigende Resultate ergeben.

Man sieht aber auch weiter, daß der Natriumisoprenkautschuk eine andere Kurve bildet, wie er auch ganz andere Zersetzungsprodukte, in reinem Zustande nicht die Spur Lävulinaldehyd und Lävulinsäure, liefert. Unter Umständen können aber einander ähnliche Zersetzungskurven auftreten, ohne daß der Kautschuk mit dem natürlichen identisch wäre. So stellte sich heraus, daß der sogenannte Piperylenkautschuk (aus dem α-Methylbutadien durch Erhitzen gewonnen) äußerlich dem Isoprenkautschuk recht ähnlich, doch anderer Natur ist. Bei seiner Spaltung entstehen nur geringfügige Mengen

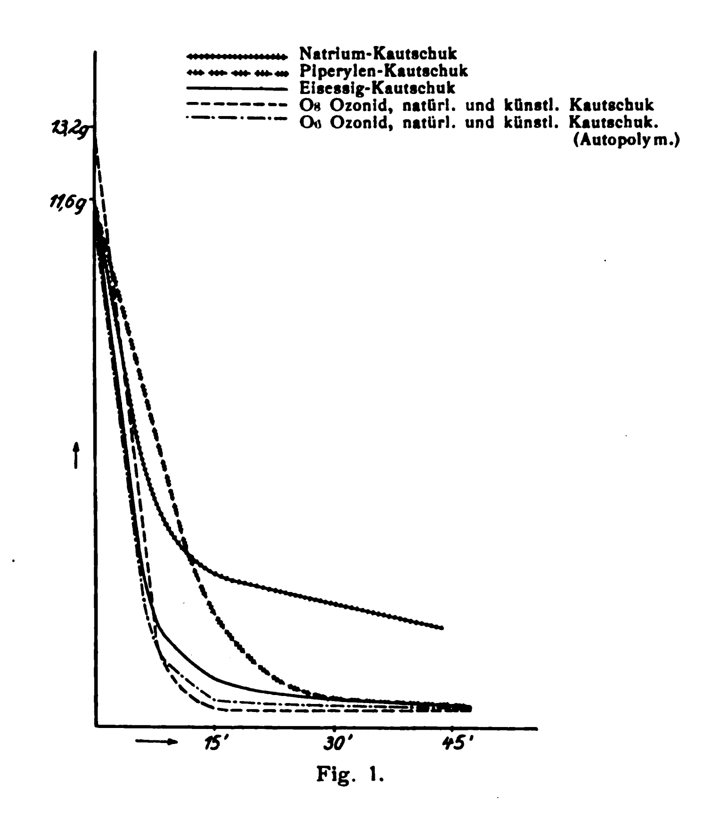


Fig. 1.

an Lävulinaldehyd und Säure. Bei der Polymerisierung des Methylbutadien $CH_3\,CH = CH - CH = CH_2$ dem isomeren des Isoprens sollte man ja eigentlich einen mit dem natürlichen identischen Kautschuk gewinnen können.

Andererseits liefert die Guttapercha, ein dem Kautschuk zwar verwandter, in physikalischer Beziehung aber doch sehr verschiedener Stoff, dieselben Zersetzungskurven des Diozonids und Dioxozonids und dieselben Mengen der gleichen Spaltungsprodukte. Wie dieser Umstand zu interpretieren ist, werde ich am Schluß erklären.

So gelangen wir ganz von selbst zur Frage nach der chemischen Konstitution des normalen Isoprenkautschuks wie der künstlichen Kautschukarten überhaupt. Wir haben jetzt zwei Größen zur Beurteilung der Konstitution, nämlich einmal den Abbau des Kautschuks über das Ozonid zu Lävulinaldehyd und Lävulinsäure und sodann wieder den Aufbau aus einem Kohlenwasserstoff, dessen Konstitution ganz klar liegt. Wenn Isopren durch Polymerisation in eine Substanz übergeht, die bei der Oxydation nur Lävulinaldehyd bzw. Lävulinsäure liefert, so kann dies allein in der Weise erfolgen, daß sich zwei oder mehrere Moleküle davon zusammenschließen, wobei je eine Doppelbildung aufgehoben wird. Man könnte dies zunächst in folgender Formulierung wiedergeben:

$$\underset{\displaystyle CH_3}{CH_2 = \overset{}{C} - CH = CH_2} \qquad \underset{\displaystyle CH_3}{CH_2 = \overset{}{C} - CH = CH_2}$$

$$\underset{\displaystyle CH_3}{\curvearrowright CH_2 = C} - CH_2 - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{CH = C} - CH = CH_2 \curvearrowleft$$

Bei Annahme des Zusammentritts von 2 Molekülen kommen wir so zu einem 8 Ring oder 1.5 Dimethylcyclooktadien (1.5).

$$CH_3 - C\begin{matrix} \diagup CH - CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - CH_2 - CH \diagup \end{matrix}C - CH_3$$

Würden mehr Moleküle sich kondensieren, so gelangen wir zu größeren Ringen, bei 3 zu einem 12 K. Ring bei 4 zu einem 16 K. Ring.

z. B.

$$\begin{array}{lllll} & & & & CH_3 \\ & & & & / \\ & /CH-CH_2-CH_2-C=CH & & & \\ CH_3-C & & & >CH_2 & \\ & & & /CH_2 & \\ & \backslash CH_2-CH_2-CH=C/ & & & \\ & & | & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$$

1.5.9 Trimethylcyclododekatrien (1.5.9).

Prinzipiell sind diese Ringsysteme trotz der Differenz in ihrer Gliederzahl gar nicht so verschieden, da allen die Gruppe $CH_3-\overset{}{\underset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-CH=$ in regelmässiger Wiederkehr gemeinsam ist, so daß sie bei der Totalspaltung nur Lävulinaldehyd bezw. Säure und keinen anderen Stoff liefern müssen.[1])

In analoger Weise wie beim Isopren könnte man natürlich annehmen, daß der Zusammentritt des Butadien zum normalen Butadienkautschuk vor sich ginge.

$$CH_2=CH.CH=CH_2 \qquad CH_2=CH.CH=CH_2$$

$$\curvearrowleft CH_2=CH.CH_2.CH_2-CH=CH_2.CH-CH_2 \curvearrowright$$

Indessen ist diese Interpretation höchst wahrscheinlich nicht zutreffend. Darüber gibt das Verhalten des Dimethylbutadienkautschuks Aufschluß. Wenn nämlich mein für die Kondensation des Isoprens und des Butadiens gegebenes Reaktionsschema richtig wäre, so müßte sich das Dimethylbutadien in derselben Weise zusammenschließen.

$$\begin{array}{ll} CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 & CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \end{array}$$

$$\curvearrowleft CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2.CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2 \curvearrowright$$

Dabei müßte aber ein Kautschuk entstehen, der bei der Spaltung seines Ozonids Methyllaevulinaldehyd bzw. Säure lieferte, in Wirklichkeit erhält man aber sehr wenig von diesem Aldehyd, so daß man ihn nur als von einer Beimengung herrührend ansehen kann. Das Hauptprodukt ist vielmehr ein Diketon, das Azetonylazeton, und daraus ergibt sich, daß die Kondensation anders, nämlich in folgender Weise, verläuft:

$$\begin{array}{ll} CH^2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 & CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad\quad \vdots & \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2 & CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2 \end{array}$$

Zuerst verschiebt sich die Doppelbindung ganz wie bei den 1.4-Additionsreaktionen nach der Mitte zu, wodurch an den Enden der Kohlenstoffkette in 1.4-Stellung die Valenzen frei werden und sich nun mit einem oder mehreren Molekülen des gleichen Stoffes zusammenschliessen können. Die Polymerisationsfähigkeit der Butadiene erscheint also als eine Funktion der konjugierten Doppelbindung im Lichte der Thieleschen Theorie. Isopren polymerisiert sich demnach nicht wie vorhin gezeigt wurde, sondern in folgender Weise:

$$\begin{array}{ll} CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2 & CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad\quad \vdots & \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \\ CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2 & CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2 \end{array}$$

Diese theoretische Betrachtung zeigt weiter, daß die Isoprenmoleküle symmetrisch zusammentreten müssen, weil von den beiden Möglichkeiten für die Kondensation des Isoprens zum Kautschuk nur die symmetrische (I) der Forderung gerecht wird allein Lävulinaldehyd bzw. Säure bei der Oxydation zu liefern.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{lcl} CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} & = & CH-CH_2 \\ | & & | \\ CH_2-CH & = & \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2 \end{array} \quad \text{und}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{lcl} CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} & = & CH-CH_2 \\ | & & | \\ CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C} & = & CH-CH_2 \end{array}$$

denn bei der zweiten Formel würde man Azetonylazeton und Succindialdehyd erhalten.

Ferner ergibt sich aber auch daraus, daß das Piperylen bei der Polymerisierung einen anderen Kautschuk als das Isopren erzeugen muß, welcher Umstand bei der ersten Erklärung nicht einzusehen wäre.

$$\begin{array}{ll} CH_3-CH=CH-CH=CH_2 & CH_3-CH=CH-CH=CH_2 \\ CH_3-CH-CH=CH-CH_2 & CH_3-CH-CH=CH-CH_2 \\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots & \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \end{array}$$

Hier liegen die Doppelbindungen an einem ganz anderen Platz als im Isoprenkautschuk. Man sieht, daß diese Spekulationen, so kompliziert sie sind, doch einer einfachen Anwendung in der Praxis fähig sind.

Nun bleibt noch die Entscheidung übrig, welches Ringsystem in den Kautschukarten, die den natürlichen entsprechen, enthalten ist. Die Natriumkautschuke lasse ich vorläufig beiseite, da über ihre Konstitution noch Dunkelheit herrscht.

Der Isoprenkautschuk geht wie der natürliche Kautschuk bei der Ozonisation in ein Diozonid der Formel $C_{10}H_{16}O_6$ über, wie zahlreiche Molekularbestimmungen ergeben haben. Dann muß der Grundkohlenwasserstoff die Formel $C_{10}H_{16}$ besitzen und nach der Zersetzung des Ozonids in Lävulinaldehyd bezw. Lävulinsäure ein 1.5-Dimethylcyclooktadien sein, also einen zweifach ungesättigten Achtkohlenstoffring enthalten.

---

[1]) Nur einmal habe ich bei der Zersetzung des Ozonids aus künstlichem Isoprenkautschuk eine kleine Menge eines anderen Aldehyds aufgefunden, den ich nach dem Schmelzpunkt seines Phenylhydrazons als Methylgyoxal ansprach. Damals glaubte ich diesen Befund dahin deuten zu sollen, daß bei der künstlichen Bereitung des Kautschuks aus Isopren auch die andere von der Theorie vorausgesehene Möglichkeit eintrete, indem durch Verschiebung der Doppelbindung ein Produkt folgender Formel entstünde:

$$CH_3-C\begin{array}{l} /CH-CH_2-CH_2\backslash \\ \backslash CH=CH-CH_2/ \end{array}CH.CH_3$$

Ich bin jetzt von dieser Auffassung nach den Resultaten der genauen Untersuchung der Spaltungskurven zurückgekommen, glaube vielmehr, daß in dem damals untersuchten Präparat noch etwas unverändertes Isopren enthalten gewesen ist, was sich bei der kolloidalen Natur des Kautschuks nur sehr schwierig völlig entfernen läßt. Isopren muß nämlich bei der Zerlegung mit Ozon neben Formaldehyd Methylglyoxal ergeben

$$CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2 \qquad CH_2=O+O=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}.CHO+CH_2=O$$

```
                 CH3                     CH3
                  |                O-O-O  |
                 OC                   \ / C
COOH               \CH2            HC      \CH2
 |                  |               |       |
CH2                CH2             H2C     CH2
 |                  |               |       |
CH2                OCH             H2C     CH
   \CO                                \ C /  \
    |                                   |    O-O-O
   CH3                                 CH3
```

```
        CH3
         |
         C
       /   \
    HC      CH2
     |       |
    H2C     CH2
     |       |
    H2C     CH
       \   /
         C
         |
        CH3
```

Durch Polymerisation dieses 1.5-Dimethylcyclooktadiens entsteht der Kautschuk, dessen Molekulargröße

```
 |       CH3        |
 |        |         |
 |        C         |
 |      /   \       |
 |   HC      CH2    |
 |    |       |     |
 |   H2C     CH2    |
 |    |       |     |
 |   H2C     CH     |
 |      \   /       |
 |        C         |
 |        |         | x
 |       CH3        |
```

zur Zeit noch unbekannt ist, die aber wahrscheinlich ständig schwankt.

Das niedere Homologe des natürlichen Kautschuks muß dann ein Polymeres des 1.5-Cyclooktadiens sein, welches letzteres Willstätter beim Abbau des Alcaloids der Granatwurzelrinde des Pseudopelletierin entdeckte. Dieses 1.5-Cyclooktadien von Willstätter

```
        CH
      /    \
    HC      CH2
     |       |
    H2C     CH2
     |       |
    H2C     CH
       \   /
        CH
```

habe ich vor 4 Jahren mit Ozon untersucht und daraus ein festes weißes recht charakteristisches Diozonid darstellen können, dessen Spaltungskurve und Zersetzungsprodukte ebenfalls schon vor 4 Jahren genau festgelegt wurden.

Wenn nun meine Anschauung richtig ist, daß der Isoprenkautschuk — sowohl der natürliche wie der künstliche — durch die Einwirkung des Ozons zum Diozonid des 1.5 Dimethylcyclooktadien abgebaut wird, so müßte der homologe Butadienkautschuk sich analog verhalten und durch das gleiche Reagenz zum Diozonid des 1.5 Cyclooktadien depolymerisiert werden, d. h. das auf diesem Wege gewonnene Diozonid muß identisch mit dem aus Pseudopelletierin dargestellten 1.5 Cyclooktadiendiozonid sein. Dieser Nachweis war zuerst sehr schwierig, hat sich aber schließlich doch durch die Materialunterstützung der Elberfelder Farbenfabriken, für die ich auch an dieser Stelle bestens danke, durchführen lassen. Die Körper zeigen an sich die größte Aehnlichkeit miteinander. Die beiden Spaltungskurven weisen zwar eine Abweichung beim ersten Punkt auf, welche aber innerhalb der Versuchsfehler der Methode liegt, da mir vorläufig noch kein völlig reiner Kautschuk zur Verfügung stand. Die Spaltungsmengen an Succindialdehyd sind identisch. Damit wäre der Beweis erbracht, dass der Achtkohlenstoffring in den Kautschukarten enthalten ist.

Nun lassen sich auch die Beziehungen des Kautschuks zur Guttapercha erklären. Nach neueren Untersuchungen von mir und Hagedorn sind die Diozonide und Dioxozonide aus beiden Verbindungen identisch. Abweichende frühere Befunde von mir rühren davon her, daß man damals noch nicht die verschiedene Wirkung von Rohozon und Reinozon kannte. Daraus läßt sich schließen, daß die Guttapercha weiter nichts ist als ein anderes Polymeres desselben Grundkohlenwasserstoffes, nämlich des Dimethylcyclooktadiens von anderer Molekulargröße als der Kautschuk.

Es bleibt also nur noch das Problem ungelöst auf wissenschaftlichem Wege die Molekulargrösse des Kautschuks und der Guttapercha zu bestimmen. Dasselbe wird aber vermutlich nur mit physikalisch-chemischen Methoden zu lösen sein, die indessen noch ihrer Ausarbeitung harren. Aber auch dieses vielleicht schwierigste Problem erscheint nicht nur für die Wissenschaft von großer Bedeutung. Es könnten sich hierbei doch noch Differenzen zwischen natürlichem und künstlichem Kautschuk ergeben. Ich möchte ausdrücklich hervorheben, daß ich bis jetzt im Grunde genommen nur einen einseitigen Identitäts-Nachweis geführt habe, nämlich den, daß natürlicher und künstlicher Kautschuk Polymerisationsprodukte desselben Grundkohlenwasserstoffes, des Dimethylcyclooktadiens, sind.

Hochansehnliche Festversammlung! Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, Ihnen zu zeigen, daß die Chemie des Kautschuks nicht mehr in demselben Dunkel wie vor 10 Jahren sich befindet, und daß sie auch seit meinem letzten Vortrage in Danzig nicht unwesentliche Fortschritte gemacht hat. Die wissenschaftliche Erforschung des Gebietes hat die Verwirklichung der technischen Darstellung dieses außerordentlichen wichtigen Produktes vorbereiten helfen und während die Nation in banger Sorge in den letzten Jahren zusehen mußte, wie ein wichtiges Kolonialland nach dem andern von fremden Nationen usurpiert wurde, bereitete sich in stiller, der großen Masse leider gänzlich unverständlicher Arbeit der Chemiker der industriellen Werke ein Ereignis vor, welches imstande ist, unser Vaterland zu entschädigen, weil wir einen der wichtigsten kolonialen Rohstoffe im eigenen Lande fabrizieren können werden.

A. Abhandlungen auf dem Gebiete des Kautschuks und der Gutta.

1. C. Harries: Ueber das Verhalten des Kautschuks gegen salpetrige Säure. (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. *43,* 2291 [1901].)
2. Emil Fischer und C. Harries: Ueber Vacuumdestillation (des Kautschuks). (Ber. der deutsch. Chem. Ges. *35,* 2162 [1902].)
3. C. Harries: Zur Chemie des Parakautschuks. (Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft. *35.* 3257 [1902].)

4. C. Harries: Zur Chemie des Parakautschuks II. (Berichte der deutsch. Chemischen Gesellschaft. *35*, 4429 [1902].)
5. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten III. (Berichte der deutsch. Chemischen Gesellschaft. *36*, 1937 [1903].)
6. C. Harries: Ueber den Abbau des Parakautschuks vermittelst Ozon. (Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft. *37*, 2708 [1904].)
7. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten. Ueber Untersuchungen von Latexarten in Sizilien. (Berichte *37*, 2708 [1904].)
8. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten. Ueber den Weber'schen Dinitrokautschuk. (Berichte der deutsch Chem. Gesellschaft *38*, 87 [1905].)
9. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten. Ueber Abbau und Konstitution des Parakautschuks. (Berichte der deutsch. Chem. Gesellschaft *38*, 1195 [1905].)
10. C. Harries: Zur Kenntnis der Kautschukarten. Ueber die Beziehungen zwischen den Kohlenwasserstoffen aus Kautschuk und Guttapercha. (Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft *38*, 3985 [1905].)
11. C. Harries: „Ueber Kautschuk". Vortrag, gehalten auf der Generalversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Danzig. 24. Mai 1907. Zeitschrift für angewandte Chemie XX. 1265 1907].)
12. C. Harries: Zur Kenntnis der Einwirkung des Stickstofftrioxyds auf Kautschuk. (Zeitschrift für angewandte Chemie XX. 1969 1907].)
13. Kurt Gottlob: Ueber Einwirkung der salpetrigen Säure auf Kautschukarten. Mitgeteilt von C. Harries. (Zeitschrift für angewandte Chemie XX, 2113 [1907].
14. Kurt Gottlob: Ueber Ozonide aus afrikanischen Kautschukarten, Mitgeteilt von C. Harries. Gummizeitung.
15. C. Harries: Ueber die Konstitution des Cyclooctadiens aus Pseudopelletierin. (Ber. d. d. chem. Gesellschaft *41*, 671 [1908].)
16. C. Harries und H. Rimpel: Zur Bestimmung des Kautschuks im Rohkautschuk als Tetrabromid. (Gummiztg. *23*, N. 43 [1909].)
17. Otto Korneck: Kritische Untersuchungen über die analytischen Bestimmungsmethoden des Rohkautschuks. (Gummiztg. *25*, N. 1, 2, 3 [1910].)
18. C. Harries: Ueber den gegenwärtigen Stand der Chemie des Kautschuks. Vortrag, gehalten am 12. März 1910 vor dem Oesterreichischen Ingenieur- und Architekten-Verein in Wien. (Gummiztg. *25*, XXIV. Jahrgang.)
19. C. Harries: Ueber Kohlenwasserstoffe der Butadienreihe und über einige aus ihnen darstellbare künstliche Kautschukarten. (Lieb. Annalen der Chemie *383*, 157 [1911].)
20. C. Harries und Kurt Gottlob: Ueber die Zersetzung einiger Terpenkörper durch glühende Metalldrähte. (Bildung von Isopren.) (Lieb. Annalen der Chemie *383*, 228 [1911].)
21. C. Harries: Ueber die Bestandteile des Ozons. (Verschiedene Ozonide des Kautschuks). (Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft *45*, 943, [1912].)

B. Abhandlungen, die mit den vorerwähnten Arbeiten in Beziehungen stehen.

1. C. Harries: Ueber die Aufspaltung des α-Methylfurans zum Aldehyd der Lävulinsäure, Pentanonal. (Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft *31*, 37 [1898], *42*, 439 [1909].)
2. C. Harries: Ueber den Succindialdehyd. (Bericht der Deutsch. Chem. Gesellschaft *34*, 1488 [1901], *35*, 1183 [1902], *41*, 255 [1908], *41*, 909 [1908].)
3. C. Harries: Ueber Oxydationen mit Ozon. (Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft *36*, 1933 [1903].)
4. C. Harries: Ueber die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation. (Bericht der Deutsch. Chem. Gesellschaft *37*, 839 [1904].)
5. C. Harries: Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen. (I. Abhandlung. Lieb. Annalen d. Chemie *343*, 312 [1906], II. Abhandlung. Lieb. Annalen d. Chemie *374*, 288 [1910], III. Abhandlung. Im Erscheinen begriffen.

Der synthetische Kautschuk vom Standpunkt der Technik.

Vortrag, gehalten in der Festsitzung der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker zu Freiburg i. Breisgau

von Dr. Fritz Hofmann, Elberfeld.

Eure Königliche Hoheit!
Hochansehnliche Festversammlung!

„Kunst und Natur sei Eines nur." So wünschte es der auf seine Ideale bedachte Dichter. Die nüchterne Praxis freilich zeigt uns oft ganz andere Bilder; da sehen wir häufig genug die Beiden in grimmer Fehde, und wer zumal in den Annalen unserer Wissenschaft blättert, der findet dort schwere Kämpfe verzeichnet, welche die chemische Kunst mit der produktiven Natur ausgefochten hat, er findet aber auch die Kunde von schönen, glanzvollen Siegen der Chemie über die Natur. Was diesen Kämpfen ihre eigene Note verleiht, das ist der Umstand, daß sie zeigen, wie der menschliche Geist sich mehr und mehr von der Willkür der natürlichen Produktion unabhängig zu machen bestrebt ist. Eine Aufwärtsbewegung dürfen wir in diesen Siegen erblicken, die uns gestatten, aus unedlerem Material für die Kulturmenschheit wichtigere Stoffe zu produzieren. Hatten diese Kämpfe sich zunächst auf dem Gebiete des Anorganischen bewegt, wie bei der Erzeugung der künstlichen Soda, so sind sie mit dem weiteren Ausbau der chemischen Wissenschaft und Technik ins Organische hinüber gedrungen und haben hier im Alizarin und Indigo ihre glänzendsten Triumphe gefeiert.

Mir liegt es heute ob, Ihnen Bericht zu erstatten über eine neue Kriegslage, die in jüngster Zeit auf einem Gebiete entstanden ist, das für die Mehrzahl unserer Fachgenossen vor kurzem noch eine terra incognita war, zum mindesten ein Brachland, auf dem nur wenige Spezialisten sich gemüht haben, zu roden und zu ackern und ein Gebiet, dessen Behandlung in den Lehrbüchern lebhaft an die früher so verbreiteten weißen

Flecken auf der Landkarte von Afrika erinnerte. Es geht um etwas Neues, um die technische Synthese eines Kolloids und weil neben der zünftigen Wissenschaft die chemische Großindustrie pfadfindend und bahnbrechend diese Arbeiten gefördert hat und weil ihr die ersten praktischen Erfolge beschieden waren, so hat Ihr Vorstand beim heutigen Festtage neben den gefeierten Gelehrten auch dem Techniker das Wort verstattet. Ich bin mir der hohen Auszeichnung wohl bewusst und bitte Sie, meinen verbindlichsten Dank dafür entgegenzunehmen.

Wie die reine Wissenschaft an der Eroberung dieses neuen großen Gebietes ihre Kräfte mißt, zu welchen Spekulationen ihr diese überaus schwierigen Arbeiten Anlaß gegeben, das haben Ihnen die interessanten Ausführungen des Herrn Vorredners dargetan. Mir gestatten Sie wohl, einiges von der Bedeutung des Kautschuks für die Weltwirtschaft aufzuzeigen, die Stellung der Großindustrie gegenüber dieser neuen Riesenaufgabe zu präzisieren und endlich etwas von den Sorgen und Hoffnungen zu erzählen, die die Bearbeitung dieses Problems erweckt. Vorher aber möchte ich — um auch denen unter Ihnen, welche diesen Dingen ferner stehen, die Bildung eines eigenen Urteils zu ermöglichen — Sie bitten, mit einem Blick die Kräfte kennen zu lernen, die sich hier im Kampfe messen werden.



Dr. Fritz Hofmann.

Vor uns dehnen sich in unendlichen Weiten die Urwälder des Amazonenstromes, des südlichen Amerika, des tropischen Afrika, die seeligen Gestade der Südsee aus. Wir sind in der Heimat des Wildkautschuks, den die Natur als weißen Milchsaft zahlreicher Baum- und Strauchgattungen und grotesk geformter Lianen erzeugt. Verfolgen wir den Werdegang eines besonders hochgeschätzten Gummis „des Para-Kautschuks" im Bilde. Da ritzen brasilianische Mischlinge — Serengueiros genannt — mit eigenartig geformtem Handbeil den Stamm der hochgewachsenen Hevea brasiliensis. Den reichlich austretenden sahneartigen Latex fangen sie sorgfältig in kleinen Weißblechbechern auf, sammeln die Milch dann in größeren Kalabassen und tragen sie in die nahe Hütte. Auf dem lichten Platz vor dieser Hütte lodert ein mächtig qualmendes Feuer, genährt mit den im Urwald wachsenden, einen besonders wertvollen Rauch erzeugenden Urukurinüssen oder dem Massarandubaholze. Dann beginnt der Erfahrenste den für die Güte des Materials besonders wichtigen, überaus mühevollen Prozeß der Koagulation des Latex, indem er ein ruderähnliches Holz in den Latex taucht und die darauf haftende dünne Milchschicht unter beständigem Drehen des Holzes im Rauche des Feuers gerinnen läßt und trocknet. Das so behandelte Holzscheit ist alsdann mit einem ganz dünnen Kautschukhäutchen überkleidet. Mechanisch wird dieser Prozeß viele Stunden wiederholt. Schicht legt sich auf Schicht, aus einer halben Kokosnuß gießt er wohl auch Latex über die kautschukbedeckte Eintauchstelle und sammelt das Ablaufende in einer mächtigen Schüssel, bis endlich um das Blatt des Ruders ein kugelförmiges Gebilde sich abgeschieden hat. Mit einem Schnitte entfernt der Serengueiro die Masse von dem Holze und trocknet sie nochmals kurze Zeit im Schatten der Hütte; das edelste Handelsmaterial ist fertig zum Versand.

So verfährt man in Brasilien! Jedoch andere Länder — andere Aufbereitungsweisen. So pflegen unsere schwarzen Landsleute in Afrika sich den Latex kurzerhand auf den Leib zu schmieren, um dann tanzend der lieben Sonne und der Säure ihrer reichlichen Schweißsekretion das weitere Geschäft der Koagulation zu überlassen. Dieser Kautschuk riecht im Gegensatze zu dem brasilianischen begreiflicherweise nicht nach Rauch.

Die Szene wechselt und wir tun nun einen Blick in die Zaubergärten Indiens, in die Plantagen des südasiatischen Archipels. Was den Engländern und Holländern einst so glänzend mit dem Chinarindenbaum gelungen, d. h. seine Ueberpflanzung von den Abhängen der südamerikanischen Kordilleren nach ihrem riesigen asiatischen Kolonialbesitz, nach Ceylon, Java, überhaupt dem malaiischen Archipel und seine forsttechnische Kultur daselbst, das haben sie jetzt bei dem volkswirtschaftlich außerordentlich viel wichtigerem Kautschuk wiederholt und haben hier in diesen für die kautschukliefernden Gewächse günstigen Landstrichen geradezu Staunenswertes geleistet. Ganz ungeheuere Distrikte sind von ihnen in nunmehr 36jähriger Arbeit unter Kultur genommen worden und Milliardenwerte sind in diesen rationell geleiteten Kautschuk-Plantagen investiert. Noch ist die Mehrzahl dieser Anlagen zu jung, um bereits Handelsware produzieren zu können. Aber in wenigen Jahren wird dieses Bild sich völlig geändert haben, und was aus den asiatischen Plantagen zu erwarten ist, welche Qualitätsware und welche Produktionsmassen, das zeigen Ihnen diese Materialproben und noch mehr die jährlichen Bilanzen der wenigen älteren Gesellschaften, welche bereits in der vollen Ausnutzung ihrer Anlagen stehen.

Lassen wir uns an diesem ganz flüchtigen Bilde genügen und vergegenwärtigen wir uns nunmehr, daß solchen gewaltigen Machtfaktoren gegenüber ein kleines Fähnlein chemiekundiger Männer in die Schranken geritten ist, das es wagen will, gegen diese Phalanx anzugehen. Als die Arbeit dieser technischen Pioniere anhub, war wenig Grund vorhanden zu der Annahme, daß das Beginnen zum guten Ende geführt werden könnte. Im Gegenteil hatten sich gerade die Forscher, welche um den Aufbau einer wirklichen Kautschukchemie bis dato bemüht waren, überaus pessimistisch resümiert. Es fand sich zwar in der Literatur die Angabe, daß Isopren durch Polymerisation in Kautschuk überzuführen sei, aber Klages, der auf diesem Gebiet viel gearbeitet, forderte energisch, endlich von diesem Wahne

zu lassen und dieses Märchen aus der ernsthaften Literatur zu streichen und Tilden, der sich schon in den achtziger Jahren um das Problem der technischen Kautschuksynthese bemüht hatte, brach tief resigniert seine vieljährigen Arbeiten ab, weil er sich von ihnen einen praktischen Erfolg nicht versprechen konnte. Wandern wir selbst noch einmal rückschauend unsere Straße, welche anfangs mit Mißerfolgen geradezu gepflastert war, so können wir das Vorgehen dieser ernsten Gelehrten voll begreifen. Der Einzelne war dieser großen Aufgabe gegenüber so gut wie machtlos, seine Mittel waren zu schnell erschöpft, die Großindustrie mußte hier eintreten, deren Lage es gestattet, im Notfall auch einmal für lediglich negative Versuche eine siebenstellige Zahl auf die Debetseite ihres Hauptbuches zu schreiben. Aber Geld allein genügte dazu noch nicht. Es mußten die geistigen Kräfte, die in derselben Großindustrie in großer Zahl — bis zu 300 akademisch gebildete Chemiker in einer Farbenfabrik — sich finden, mobil gemacht werden. Wer die Geschichte der technischen Kautschuksynthese einmal schreiben will, der wird dabei das hohe Lied der Etablissementserfindung singen müssen. Es haben — um nur die Wenigen zu nennen, über deren Arbeiten ich heute kurz berichten kann, Männer, wie Merling, Coutelle, Meisenburg, Delbrück, Gottlob, Köhler, Jonas und Tschunkur ihr bestes Können in den Dienst dieser Aufgabe gestellt und müssen als die Träger dieser Fortschritte gelten. Vor allem aber gebührt der Dank unserem Vorsitzenden, Herrn Geheimrat Duisberg, dem Generaldirektor der Elberfelder Farbenfabriken. Hätte er uns nicht all' die Jahre hindurch den Nacken gesteift, hätte er nicht selbst an einen endlichen Erfolg geglaubt, wir hätten schon längst die Segel streichen müssen.

Elberfeld ist zwar vorangegangen, aber naturgemäß bei diesen Arbeiten nicht lange allein geblieben. Ich nenne von anderen vor allem die Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, die Firma Schering, Berlin, zahlreiche englische, französische und russische Konzerne und Einzelerfinder der verschiedensten Nationen. Die Kürze der Zeit gestattet mir nicht, diese Aufzählung erschöpfender zu gestalten und Allen gerecht zu werden.

Wenn ich nun Einzelnes von unseren Arbeiten erzähle, so bitte ich Sie freundlichst, sich an jene berühmte Rede von Helmholtz zu erinnern, wo er schildert, wie ganz anders und meist wie viel weniger imponierend der Werdegang einer Erfindung im Laboratorium sich abspielt, als er nachher in der endgültigen Publikation des Forschers erscheint. So wird Ihnen vielleicht auch das, was wir chemisch getan, einfach und folgerichtig scheinen, während es doch in Wahrheit nur das Fazit aus vielen Irrtümern und Mißerfolgen ist.

Durch die Lektüre eines Vortrages des Londoner Professors Dunstan (jetzt vor etwa 6 Jahren) wurde ich zufällig auf das Kautschukproblem aufmerksam. Von Amtswegen hatte ich als pharmazeutischer Chemiker in einer Farbenfabrik nichts mit diesen Dingen zu tun. Die Größe der Aufgabe reizte mich jedoch und da ich beim Nachlesen in der Literatur fand, daß Kautschuk aus Isopren bestehen sollte, so versuchte ich das nachzuprüfen. Dazu mußte ich Isopren haben, natürlich nicht wie das bisher bei fast allen Versuchen benutzte, gewonnen durch trockene Destillation des Kautschuks sondern durch Synthese.

Auf synthetischem Wege war schon vor nahezu einem Vierteljahrhundert Isopren dargestellt worden. Aber Kondakow, dem das zuerst gelungen, verfügte nur über 10 g Material, Ipatjew hatte 5 g erhalten und Euler gar nur 2 g. Damit war nichts rechtes anzufangen, denn das überaus flüchtige Liquidum löst sich schon in blauen Dunst auf, wenn man es nur einige Male aus einem Gefäss in das andere übergießt. Wer damit rationell experimentieren will, braucht Material in ganz anderen Mengen. So mußte also von Anfang an darauf hingearbeitet werden, einen Prozeß zu finden, der die Darstellung des Isoprens im großen Maßstabe gestattete und zwar eines Isoprens von höchster Reinheit, um eindeutige Reaktionsbilder zu erhalten. Eine so einfache Forderung und doch so schwer zu erfüllen! An die fünfzig Wege habe ich zunächst verzeichnet, die gangbar schienen, um zum Isopren zu gelangen; bei der praktischen Durchführung haben sich die meisten jedoch als Irrwege erwiesen. Auf einer Straße allein gelang es uns endlich nach zweijähriger Tätigkeit in leidlich rationeller Weise die schwere Apparatur der Großtechnik zum Ziele zu transportieren. Aber auch dieser Weg hat uns schlimme Sorgen gemacht und mehr als einmal hatte es den Anschein, als wolle auch er im Nebel enden. Mit den wachsenden Schwierigkeiten war jedoch auch das Interesse an der Aufgabe gewachsen und war es anfangs mehr wissenschaftlicher Sport, so wurde es nunmehr Ehrensache, weiter zu kommen und dabei etwas für die Technik Wertvolles zu erreichen. Als Ausgangsmaterial hatte ich die Steinkohle gewählt, die sich als beste Muttersubstanz bei dem organischen Chemiker einer besonderen Liebe erfreut; sie hat uns auch diesmal nicht enttäuscht. Sie finden hier die Zwischenprodukte von der Kohle bis zum Kautschuk und auf dieser Tafel zeigt sich Ihnen die Reaktionsfolge meines Prozesses. Nach ihm gewannen Carl Coutelle und ich im März 1909 das erste größere Quantum, einige Liter reinen synthetischen Isoprens. Wir verfügten damit über das gewünschte Verfahren, an dessen technischer Ausführbarkeit nicht mehr zu zweifeln war. Es ruhte auf streng wissenschaftlichem Fundamente, und wir waren uns von Anfang an darüber klar, daß nur eine solche Basis für unsere Arbeiten in Frage kam.

Coutelle hat dann die Methode — unterstützt von Ludwig Tank — vortrefflich ausgebaut und viel Material auf diesem Wege dargestellt. Aber der Weg war weit und beschwerlich, und wenn er uns auch vortreffliche Dienste geleistet, an übertriebener Treue gegen seine Prozesse pflegt der Techniker nicht zu leiden; wenn er etwas einfacheres und zumal billigeres finden kann, so verläßt er ohne Skrupel seine erste Liebe. Ich erhoffte von pyrogenen Ringspaltungen, wie sie sie hier skizziert finden, das Heil und sah mich nicht enttäuscht. Tank und Hermann Schmidt haben sich dem Studium dieser Prozesse besonders eifrig gewidmet. In sehr origineller Weise hat Georg Merling eine Lösung des Isopren-Problems gefunden, bei seinen Arbeiten unterstüzt von Hugo Köhler. Dem chemischen Herzen macht es zumal Freude, zu sehen, wie elegant Merling die schwierige Aufgabe gelöst hat, die asymetrisch angeordnete Methylgruppe ins Isoprenmolekül zu lancieren. Freilich — so einfach wie Herr Heinemann hat er sich die Arbeit nicht gemacht, dafür geht aber sein Prozeß auch, was wir nach unseren Versuchen von dem Heinemannschen Azetylenäthylenchlormethyl-Verfahren nicht sagen können. Ich beschränke mich auf diese kurze Erwähnung und muß mit Rücksicht auf die Zeit auch zahlreiche andere Arbeiten übergehen, die hierher gehören, so auch Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Schmidt unternommen habe, um aus Kohlenwasserstoffen mit dreifachen Bindungen Kautschuke aufzubauen.

Das Isopren hatten wir also, aber damit endeten unsere Sorgen nicht, nein, sie huben jetzt erst recht an, denn nun galt es, aus diesem benzinähnlichen Liquidum das zähe, elastische nervige und gegen alle Einflüsse so überaus widerstandsfähige Kolloid zu formen. Nichts



einfacher als dieses! Im Beilstein stand ja zu lesen: „Isopren geht bei der Behandlung mit Salzsäure in Kautschuk über." Das wurde natürlich sofort versucht, aber fataler Weise erhielten wir nur ölige Chloride und keine Spur von Gummi. Dann blieb uns das Licht, von dem Wallach bewiesen hat, daß es Isopren in eine kautschukähnliche Substanz verwandelt. Zu solchen Insolationsversuchen gehört leider viel Geduld, wenn man auf sie wartet, so können sie einem leicht etwas auf die Nerven fallen. Nach 1 1/2 Jahren Stehens im Lichte hatte der Inhalt unserer Versuchsflasche etwa die Konsistenz einer dünnen Zuckerlösung angenommen; eine technisch brauchbare Methode ist das also auch nicht. Wir befanden uns nach mehrmonatlichem Experimentieren vis-à-vis de rien! Und nun wurden in der Verlegenheit alle möglichen und unmöglichen physikalischen und chemischen Agentien auf das arme Isopren losgelassen, aber zu unserm Leidwesen wollte es nicht dicker werden. Endlich fand ich in der Wärme die Kraft, die dieses Kunststück fertigbrachte. Es war nicht neu, Isopren zu erhitzen, aber der dabei erzielte Effekt war neu; denn andere Autoren hatten bei dieser Operation ölige oder höchstens harzartige Substanzen erhalten.

Daß die polymerisierende Kraft der Wärme durch manche chemische Zusätze gefördert werden kann, erkannten wir alsbald, fanden aber auch, daß es weit mehr Substanzen gibt, die diesen zusammenballenden Kräften entgegenarbeiten. Im August 1909 erhielt ich den ersten durch Wärme polymerisierten Kautschuk im pharmazeutisch-wissenschaftlichen Laboratorium der Elberfelder Farbenfabriken, dessen Leitung mir anvertraut ist. Bereits anfangs September des gleichen Jahres überbrachte ich das neue Material dem Direktor der Continental-Caoutchouc- und Guttapercha-Compagnie in Hannover, Herrn Dr. Gerlach. Dieser viel erfahrene Fachmann bestätigte als erster, daß in unserm Produkte wirklich Kautschuk vorliege. Im Oktober prüfte Harries unser synthetisches Material mit seiner Ozon-Methode auf Herz und Nieren und weil bei dieser Ozonisation von ihm Lävulinaldehyd, Lävulinsäure und Peroxyd erhalten wurden, so konnte er durch diese und andere Untersuchungsmethoden unser Isoprenwärmepolymerisat auch streng wissenschaftlich als veritabeln Kautschuk identifizieren.

Sogleich nach erfolgreicher Synthese hatte sich mir der Gedanke aufgedrängt, was dem Isopren, dem β-Methylbutadien recht, das müsse seinen Geschwistern und Verwandten, den anderen Butadienen billig sein, d. h. auch sie müssten durch Wärmeeinfluß in homologe und analoge Kautschuke überführbar sein. Das erwies sich als richtig und als fruchtbar für die Folgezeit. Zuerst wurde das Gas Erythren, wissenschaftlich als 1,3-Butadien zu bezeichnen, unter Druck erwärmt und lieferte uns im September 1909 den bis dahin noch nicht bekannten Nor-Kautschuk, als Nebenprodukt einen interessanten Sechser-Ring, bei dem ich einen Moment verweilen möchte. Wenn unsere Spekulation richtig war, so mußte durch Zusammentritt zweier Erythren-Moleküle nach diesem Schema die Muttersubstanz der Terpene, ein Nor-Terpen, entstanden sein. Bei der Wichtigkeit, die dieses erste Glied einer interessanten Reihe in Anspruch nehmen darf, war es unsere Pflicht die hypothetische Formel exakt zu beweisen. Das gelang auch einwandfrei, indem der Kohlenwasserstoff erst ozonisiert und der bei der Umkochung des Ozonids entstandene Trialdehyd zur Tricarbonsäure weiteroxydiert wurde. Der Voraussetzung genau entsprechend resultierte Butantricarbonsäure. Ich habe diese Arbeit gemeinsam mit Ludwig Tank ausgeführt. Kautschuke und als Nebenprodukt Terpene ergaben auch das Isomere des Isoprens, das α-Methylbutadien, das α-α- und α-δ Dimethylbutadien, das β-Aethylbutadien, um nur einige dieser Substanzen zu nennen.

Gleichzeitig erstreckte sich unser Interesse auf das β-γ-Dimethylbutadien. Von diesem Kohlenwasserstoff hatte Kondakow schon vor längerer Zeit ein weisses Autopolymerisat beschrieben: der Wärmekautschuk, den wir in Elberfeld daraus erhielten, war völlig von dem Kondakowschen Produkte verschieden, wie diese Präparate ihnen am besten zeigen. Das Kondakowsche Autopolymerisat führe ich ihnen hier in verschiedener Aufmachung vor, demonstriere auch einige Stadien seiner Entstehung. So herrlich es aussieht, so muß ich ihm doch leider Böses nachsagen: es ist bis jetzt der „Blender" in der Kautschukreihe. Kurze Zeit der Luft ausgesetzt, geht es in eine unbrauchbare, klebrige Masse über.

Für alle diese Kohlenwasserstoffe mußten neue, technisch gangbare Gewinnungsmethoden aufgefunden werden. Die Wege, welche wir dabei gegangen, finden sie zum Teil wenigstens auf den folgenden Tafeln skizziert, die Butadiene und ihre Zwischenstufen hier ausgestellt. Neben den schon genannten Herren haben Delbrück, Meisenburg und Bögemann, hier viel fleißige Arbeit geleistet. Endlich mußten die Polymerisationsvorgänge auf's eingehendste studiert werden, wobei Kurt Gottlob uns mit vortrefflichen Ideen förderte. Interessantere Arbeit ist kaum zu denken aber auch kaum eine an Rätseln reichere; hier werden künftige Generationen noch manche Nuß zu knacken haben.

Gerade während wir diesen Studien oblagen, wurde die kautschukverarbeitende Industrie durch eine ganz gewaltige Preissteigerung erschüttert. Wären die Kautschukpreise auf der Höhe geblieben, die sie 1909 und 1910 erklommen hatten, so hätten wir in absehbarer Zeit beginnen können, die uns so oft prophezeite Millionenernte einzuheimsen. Denn es war reinste Phantasie, wenn sich der Generaldirektor eines großen Gummiwerkes damals in der Presse dahin vernehmen ließ, der Preis unserer synthetischen Ware betrage pro Kilo 10000 Mark. Wir bedauern heute noch, daß der Herr für diesen einen angemessenen Nutzen lassenden Preis uns nicht recht viel abgekauft hat, wir hätten ihm gern beliebige Mengen geliefert. Aber leider — für uns Synthetiker natürlich leider — haben sich die Verhältnisse auf dem Kautschukmarkt seit jenen goldenen Jahren ganz gewaltig verändert, wie Ihnen die folgende Preiskurve illustriert. Auf ein Drittel des damaligen Preisstandes ist der Gummi in der kurzen Zeit zurückgegangen und ernstzunehmende Fachleute rechnen damit, daß diese Abwärtsbewegung noch weiter schreiten wird und daß, wenn erst die riesigen asiatischen Plantagen ihre großen Produktionen auf den Markt bringen, mit Preisen gerechnet werden muß, die bestenfalls nur noch halb so hoch sind wie die jetzigen. Man glaubt im malayischen Archipel, für Mark 2.— oder weniger pro Kilo Kautschuk produzieren zu können. Ein bisschen wird man ja wohl auch noch daran verdienen wollen und ob aller Optimismus, der sich gerade im Hinblick auf die Plantagen dem nüchternen Beschauer darstellt, berechtigt ist, bleibe hier unerörtert. Jedenfalls hat der Synthetiker sich so einzurichten, daß Preise und Qualität seiner Ware den Wettbewerb mit dem natürlichen Produkt aufnehmen können. Diese Forderung tritt besonders kategorisch an ihn heran, wenn er seine Pläne nach günstig ausgegangenen Vorversuchen ins Große übersetzen will. Daß zur Erreichung dieses Zieles allorten fleißig gearbeitet wird, ist kein Geheimnis, aber daß nur schneckenhafte Fortschritte gemacht werden — wenigstens in Elberfeld, hat unser Herr Vorsitzender interessierten Fragern schon wiederholt erzählt. Gut Ding will eben Weile haben. Aus den tausend nnd abertau-

send Versuchen krystallisieren nur ganz langsam und allmählich die Reaktionsoptima heraus; ihre Fixierung aber erst befähigt uns, rationell zu arbeiten. Man gönne uns die 36 Jahre, welche die Plantagen zur Verfügung hatten und ich glaube, daß dann das synthetische Material neben dem natürlichen Pflanzengummi eine ebenbürtige Rolle auf dem Weltmarkt spielen wird. Als Erfinder von Profession, d. h. als geborener Optimist hoffe ich sogar, daß der dann zu erwartende Goldregen nicht nur den Enkeln — der Aktionäre zugute kommen wird. Jedenfalls läßt sich bereits heute soviel sagen, daß es sich nicht mehr um ein nebelhaftes Problem handelt, sondern daß scharf umrissen die Forderungen vor unseren Augen liegen, die bei der Lösung dieser Aufgabe erfüllt werden müssen. Der Vergangenheit gehören die Zeiten an, wo ein großer Gelehrter es noch ablehnte, überhaupt über diesen Gegenstand, den er für phantastisches Zeug hielt, zu sprechen und wo eine andere erste Autorität es für ganz unmöglich erklärte, einem Kunstprodukt die hohe Elastizität des natürlichen Kolloids zu verleihen. Das Springen dieses aus synthetischem Gummi hergestellten Ballens hat mehr Beweiskraft gegen solche graue Theorie als langes Disputieren. Das früher so überaus kompliziert Erscheinende hat sich auf eine ganz einfache Formel zurückführen lassen und es ist nicht allzu utopistisch, anzunehmen, daß der von uns beschrittene Weg der gleiche ist, den auch die Natur in der Pflanze geht. Wohl hat sich noch niemals im pflanzlichen Organismus das Isopren als solches nachweisen lassen; wenn man aber bedenkt, daß es Agentien gibt, die das Isopren momentan in andere stabile Stufen umzuformen vermögen und wenn man weiter erwägt, mit welcher Virtuosität das Zell-Laboratorium mit Gasen und anderen leicht flüchtigen Stoffen operiert, so wird es nicht mehr als unmöglich bezeichnet werden können, daß auch der natürliche Kautschuk durch Wärmepolymerisation aus den monomolekularen Kohlenwasserstoffe sich bildet. Willstätter hat neuerdings seinen hochmolekularen Chlorophyllalkohol, das Phytol, in seiner Genesis auf das Isopren zurückgeführt. Wie nahe das Isopren und seine Homologen den Terpenen stehen, ist schon längst erkannt und daß es gelingt, aus Isopren durch chemischen Einfluß eine in ihrem äußern Habitus wenigstens an Harze erinnernde Substanz fast momentan zu erhalten, zeigt dieses Präparat. So erscheint mir die Annahme, daß in den kautschukliefernden Pflanzen primär Isopren erzeugt wird und daß dieses Isopren dann unter dem polymerisierenden Einfluß der Tropensonne, eventuell in Gegenwart uns noch unbekannter Katalysatoren der lebenden Pflanzenzelle, in Kautschuk übergeht, zum mindesten ebenso gerechtfertigt, wie andere Hypothesen. Und auch für Terpene und Harze wollen mir die Butadiene als Bausteine möglich erscheinen. Es hat etwas ungemein Bestechendes, sich zu denken, daß die Pflanze nur einfach-konstituierte Butadiene zu bilden braucht, um aus ihnen — ganz nach Bedarf und Belieben — Terpene, Harze, Kautschuk oder Chlorophyll aufzubauen.

Ist denn dieses Kolloid nun wirklich der auf seine Synthese verwandten Mühe wert und kann die Fabrikation des künstlichen Materials einmal eine weltwirtschaftliche Bedeutung erlangen? Zur Erläuterung einige statistische Angaben! Die deutschen Aktienrhedereien einschl. der beiden großen hanseatischen Gesellschaften Lloyd und Hapag mit ihren riesigen Flotten arbeiten mit einem Betriebskapital von 1/2 Milliarde Mark, die Millionenstadt Berlin hat einen Jahresetat von 1/3 Milliarde Mark. Kautschukwaren aber werden pro Jahr für 3 Milliarden Mark umgesetzt; zu ihrer Fabrikation wird für 1 Milliarde Rohgummi verbraucht. Das Kautschukproblem ist also, was den Geldeswert angeht, weitaus das größte, das bisher die chemisch-technische Welt beschäftigt hat. Jedes Prozent vom Weltkonsum, das die Synthese sich erobert, repräsentiert zur Zeit einen Wert von 10 Millionen. Dabei steigt der Bedarf noch jährlich um 5—10%.

Wie hat sich nun die Fachwelt den Bestrebungen der synthetischen Chemie gegenüber verhalten? Als es klar war, daß man an der Durchführung der Synthese nicht mehr zweifeln könne, da hat sie — wie ein Autor sich prägnant ausdrückte — der neuen Situation zwar viel Interesse, aber wenig Sympathie entgegengebracht. Es entstand das Schlagwort vom „Schreckgespenst des künstlichen Kautschuks". Wer die Geschichte des Kautschuks kennt, wird diese Mischung aus Skepsis und Mißbehagen bei den Fachleuten verstehen; denn was hatten sie nicht alles erlebt! Welche Dunkelmänner haben da früher ihr Wesen getrieben von jenem interessanten Ehepaar an, welches mit dem Torftopf im Reisekoffer von Stadt zu Stadt fuhr und das Portemonnaie derer suchte, welche nicht alle werden, bis zu dem genialen, in allen Tagesblättern gerühmten Erfinder, der Kautschuk kurzerhand aus Asche machte, — wahrscheinlich weil ihm selbst die Asche fehlte. Dazu gesellte sich das Mißtrauen gegen die Chemie, die ihre Abstammung von der schwarzen Kunst nicht verleugnet, um die Situation noch ungemütlicher zu machen. Wenn die nun wirklich — wie in so vielen Zeitungen zu lesen war — den Kautschuk plötzlich für 50 Pfg. oder 1.— Mk. auf den Markt warf und alle die Milliardenwerte, die in Wildkautschuk und Plantagen investiert waren, vernichtete? Welche Katastrophe bereitete sich da vor! Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß es einmal gelingen kann, das Kunstprodukt zu solch märchenhaften Preisen zu fabrizieren. Butadien mit seinen zwei konjugierten Doppelbindungen ist weit einfacher zusammengesetzt, wie beispielsweise Naphtalin, das ja der konjugierten Doppelbindungen gar fünf besitzt und das heute doch in Riesenmengen für 7 Pfg. pro Kilo gehandelt wird. Aber dieser Wunderprozeß muß erst noch gefunden werden und auch dann werden die synthetischen Gummibäume wohl schwerlich direkt in den Himmel wachsen. Die Chemie will nicht nur fabrizieren, sie will auch verdienen. Es werden bei solchen Zukunftsplänen gar zu leicht die riesigen Schwierigkeiten vergessen oder wenigstens doch stark unterschätzt, die in der Gegenwart noch zu überwinden sind. Die tauchen überhaupt erst auf, wenn man einmal ernsthaft darangeht, fabrikatorisch das Kolloid in solchen Mengen herzustellen, daß der Weltmarkt den neuen Konkurrenten spürt. Die brutale Gewalt der Zahlen entnüchtert den Schwärmer am schnellsten. 250000 Kilo müssen pro Tag hergestellt werden, um die derzeitige Weltproduktion zu schaffen. In wenigen Jahren dürfte die Zahl noch ganz erheblich höher sein. Nehmen wir an, aus dem dafür nötigen Ausgangsmaterial ließen sich 25 pCt. Gummi gewinnen, so würde solche Fabrik täglich 1 Million Kilo von dieser Muttersubstanz brauchen und 3/4 Million Kilo Nebenprodukte würden sich aufspeichern. Diese Nebenprodukte! Sie werden ein neues schwieriges Problem zu der Fülle der schwierigen alten Aufgaben hinzufügen. Arbeitet der Prozeß aber nicht so rationell, so sind diese Zahlen noch um das Mehrfache zu vergrößern. Die Anzahl von Handelsprodukten, die der Chemiker in solchen Riesenmengen täglich aus dem Markte ziehen kann, ohne den Preis und damit seine Kalkulation, über den Haufen zu werfen, ist aber wohl an einer Hand abzuzählen. Schade, daß es nicht ebenso leicht ist, gerade aus diesen Materialien den Gummi zu machen. Doch die chemische Synthese hat ihren Kopf für sich und versteift sich meist auf Ausgangskörper, deren Preis wie der Kurs der Börsenpapiere auf und nieder schwankt. Ein Börsenpapier

z. B. das Terpentinöl — als Ausgangsprodukt, ein Börsenpapier, der Kautschuk — als Endglied in dieser Kette! Welche angenehmen Perspektiven eröffnen sich dafür den Fabrikanten! Und hat die Synthese endlich ein ihr brauchbar erscheinendes Produkt gefunden wie beispielsweise den Alkohol, so stört die leidige Politik ihre Kreise und zwingt wohl gar, im Auslande Ersatz für das unerträglich verteuerte Ausgangsprodukt zu suchen Von diesen Sorgen ahnt die glückliche Wissenschaft nichts. — Dieses möchte ich nur denen ins Stammbuch schreiben, die zu früh nach der Millionenernte langen. Wenn vor etwas, so haben die Götter vor den Erfolg in dieser Sache den Schweiß gesetzt. Unsere Parole muß bleiben: „Weiter schwitzen!"

Wie ich mir die Weiterentwicklung der ernsten Arbeit am technischen Ausbau der Synthese denke? So geräuschlos wie möglich, ohne Tamtamschläge und ohne alarmierende Zeitungsnotizen. Die hier ausgestellten Proben zeigen wohl, daß wir bis zu einem gewissen Punkte vorgeschritten sind, aber zu Renommistereien haben wir wahrhaftig keinen Anlaß. Wenn jetzt mindestens einen um den andern Tag in der Presse mit der völligen Ueberwindung aller noch entgegenstehenden Schwierigkeiten bald in Schweden, bald in Rußland, Holland oder sonstwo jongliert wird, so tut man gut, sich zu erinnern, daß das Papier sehr geduldig ist und daß solche Nachrichten noch nicht einmal den Wert der Druckerschwärze besitzen, die zu ihrer Verbreitung mißbraucht wird. Es ist noch außerordentlich viel Arbeit zu tun und kein ehrlicher Fachmann kann sagen, bis wann mit synthetischem Kautschuk Geld verdient werden kann. Vielleicht erleben wir alle das nicht mehr. Doch auch dann können wir uns mit einem Worte trösten, das Prof. A. Binz jüngst in einer Rektoratsrede gebrauchte, als er die Mission der Teerfarbenindustrie besprach: „Nichts Schöneres kann uns in unseren Arbeitsjahren beschert werden, als am Anfang einer neuen Entwicklung zu stehen und uns dafür einsetzen zu dürfen, daß sie in der Geschichte der Menschheit mit Ehren genannt werde".

Sollte es einmal der deutschen Chemie, die hier mit im ersten Gliede marschiert, gelingen, ihr Heimatland von dem Tribut zu befreien, den es Jahrzehnte lang an fremde von der Natur mehr begünstigte Nationen geleistet hat, so hat sie ein tüchtiges Stück Arbeit fertig gebracht und darf stolz darauf sein, aber freilich erst dann, wenn auch der skeptischste Fachmann beim vergleichenden Betrachten des synthetischen und Pflanzenkautschuks der Wahrheit gemäß sagen muß: „Kunst und Natur ist eines nur!"

Referate.

Utz: Beitrag zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. (Gummiztg. **26**, S. 968—970 [1912].)

Die Rohkautschukbestimmung, wie sie von Budde angegeben wurde, enthält in der Art der Ermittelung des Bromgehaltes des Tetrabromides eine Fehlerquelle. Wie von verschiedenen Seiten gezeigt wurde, können Bromverluste bei dieser Bestimmungsform auftreten. Ebenso lieferten die später vorgeschlagenen Verfahren der Zersetzung des Tetrabromides keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Zu guten Resultaten gelangte der Verfasser, indem er das Kautschuktetrabromid in einem besonderen Apparate mit Schwefelsäure-Chromsäure-Gemisch behandelte und das dabei gasförmig entweichende Brom in einer alkalischen Natriumsulfitlösung auffing. Dann wird die Sulfitlösung angesäuert und solange erwärmt, bis keine schweflige Säure mehr entwickelt wird. Danach fügt man der Lösung Silbernitrat zu und titriert mit Rhodanammoniumlösung. Das vom Verfasser genau nach den Angaben Buddes hergestellte Tetrabromid besaß nahezu den theoretischen Bromgehalt. Besonders wesentlich ist es, daß man die Zeit für die Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit auf den gequollenen Kautschuk nicht weiter als auf sechs Stunden ausdehnt. Bei achtzehnstündiger Einwirkung der Bromierungsflüssigkeit betrug der Bromgehalt des Tetrabromides 77,88%, während er nach der Berechnung 70,14% sein sollte. Ebenso zeigte ein Kautschuktetrabromid nahezu den theoretischen Bromgehalt, welches nach dem Verfahren von G. Hübener (Chem.-Ztg. 1909, S. 144 und 155) unter Berücksichtigung der Angaben von Hinrichsen und Kindscher (Chem.-Ztg. 1911 Nr. 37) hergestellt war. Der Verfasser führte diese Versuche mit einem gereinigten Parakautschuk aus, der den sehr geringen Stickstoffgehalt von 0,03% besaß.

G. Hübener: Die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener. (Gummiztg. **26**, S. 1281—1284 [1912].)

Im Anschlusse an die Arbeiten von Caspari (Le Caoutchouc et la Guttapercha 1911 S. 5289), W. Esch (Chemiker-Ztg. 1911, S. 971) und Hinrichsen und Kindscher (Chemiker-Ztg. 1912, Nr. 25 und 26), die sich mit der Bromidmethode des Verfassers (Chemiker-Ztg. 1909). beschäftigen, teilt G. Hübener folgendes. mit. Die zu hohen Resultate bei einfachen Mischungen von Kautschuk und Schwefel, wie sie in den oben erwähnten Arbeiten zu finden sind, können nur daher rühren, daß die Bromide Brom infolge ungenügender Entfernung des letzteren eingeschlossen enthielten. Neu vorgenommene Bestimmungen an einer Kautschukprobe, die sowohl nach dem Verfahren des Verfassers, als auch nach dem von Budde angegebenen ausgeführt wurden, stimmten gut überein. Aufmerksam macht G. Hübener darauf, daß die käufliche Soda häufig chlorhaltig ist und daß auf diese Weise beim Schmelzen des Tetrabromides mit Soda der Halogengehalt desselben und damit der Kautschukgehalt erhöht werden kann. Großes Gewicht ist auch auf genügende Zerkleinerung des Kautschukmaterials zu legen und ebenso dürfen nicht große Mengen desselben der Bromierung unterworfen werden. Ferner ist zu beachten, daß das käufliche Brom in nicht unerheblichen Mengen auf Zusatz von Chlorbaryum einen Niederschlag von Baryumsulfat fällen läßt. Bei öfterer Wiederholung der Bromierung kann man so für den freien Schwefel einen Wert bekommen, der über den Gehalt an Gesamtschwefel der Probe hinaus geht. Nach neueren Versuchen des Verfassers ist nicht anzunehmen, daß der Vulkanisationsschwefel in merklichen Mengen durch Brom fortoxydiert wird. Zum Schlusse geht der Verfasser näher auf die von Hinrichsen und Kindscher als auch die von K. Gottlob (Jahrbuch der Kautschukindustrie 1912 S. 99) gemachten Einwände gegen sein Verfahren ein.

P. Alexander: Ueber die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener. (Chemiker-Ztg. **36**, S. 554—555 [1912].)

Bezugnehmend auf die Veröffentlichung von Hinrichsen und Kindscher (Chem.-Ztg. 1912, S. 217, 230) berichtet der Verfasser über Bestimmungen, die er genau nach dem von G. Hübener angegebenen Verfahren an Kautschukmaterialien vornahm. Aus einem analysierten Rohkautschuk, Schwefel und einem Mineralstoffgemenge, das Kalziumkarbonat, Bariumsulfat, Zinkoxyd und Bleioxyd enthielt, wurden Mischungen hergestellt, die zu Platten verarbeitet wurden. Der Gehalt der Kautschukmaterialien an Reinkautschuk betrug I. 51,13%, II. 36,82%, III. 23,01%. Das nach Hübener erhaltene Tetrabromid wurde durch Salpetersäure bei Gegenwart von Silbernitrat zersetzt und der Bromgehalt titrimetrisch bestimmt. Die gefundenen Kautschukwerte waren I. 51,19%, II. 30,87%, III. 24,39%. Die so erhaltenen Resultate sind bedeutend günstiger, als die von Hinrichsen und Kindscher angegebenen. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte J. Gram (Chem.-Ztg. 1912 S. 249). Zum Schlusse verbreitet sich der Verfasser über eine Streitfrage, die zwischen dem Kgl. Materialprüfungsamt in Großlichterfelde und der Firma Max Fränkel und Runge in Spandau bezüglich der Analyse eines Kautschukmaterials besteht. Anschließend an diese Veröffentlichung nehmen das Kgl. Materialprüfungsamt, sowie Hinrichsen und Kindscher zu den Ausführungen P. Alexanders Stellung.

P. Alexander: Zur Frage der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk. (Kolloidzeitschr. **10**, S. 252—253 [1912].)

Aus den von Hinrichsen und Kindscher (Kolloidzeitschr. 1912, Heft 3) veröffentlichten Versuchen zur Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk kann nur der Schluß gezogen werden, daß es nicht gelungen ist, den gebundenen Schwefel aus dem für die Versuche verwendeten Kautschukmaterial zu entfernen. Es liegt keinerlei Beweismaterial dafür vor, daß der dem Kautschuk entzogene Schwefel unbedingt als gebundener Schwefel angesehen werden muß und weder mechanisch beigemengter noch absorbierter Schwefel sein kann. Die Versuchsergebnisse von F. W. Hinrichsen und Kindscher lassen sich ungezwungen durch die Annahme erklären, daß die von ihnen untersuchte Kautschukprobe weniger chemisch gebundenen Schwefel enthielt, als aus dem Schwefelgehalt des Azetonextraktes geschlossen wurde. Der Nachweis, daß eine Umkehrung der chemischen Reaktion zwischen Schwefel und Kautschuk nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch durchführbar ist, kann nur erbracht werden, wenn man von dem an gebundenen Schwefel reichsten Hartgummi ausgeht.



H. Bouasse: Der Kautschuk und die Elastizitätstheorie. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6211—6216 u. folgende [1912].)

Ch. Beadle und H. Stevens: Versuche mit Rohkautschuk. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6216—6219 [1912] u. folgende.

E. H. Rayner: Versuche bei hohen Spannungen und die Energieverluste in Isoliermaterialien. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 2219—2220 [1912] und folgende.

O. Hebert: Ueber die Zusammensetzung der Samen von Funtumia elastica, dem Kautschukbaum der Elfenbeinküste. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6232—6235 [1912].)

Palay-Kautschuk. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6235—6236 [1912].)

Dieser Kautschuk stammt von Cryptostegia grandiflora. Nach Versuchen enthält der Latex 2% Kautschuk. Analysen des Kautschuks, die im Imperial-Institute in London vorgenommen wurden, ergaben: Proben aus Madras: Wasser 24,7%, Kautschuk 64,4%, Harze 5,9%, unlöslicher Rückstand 2%; Proben aus Salaun: Wasser 5,5%, Kautschuk 79,9%, Harze 8,5%, unlöslicher Rückstand 6,1%; Proben von Bombay: Wasser 3,6%, Kautschuk 64,3%, Harze 10,1%, Eiweißstoffe 7,9% und Unlösliches 14,1%.

Die Kautschukregenerate der Gummiindustriewerke Hamburg. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6240—6244 [1912].)

Witt: Künstlicher Kautschuk. (Gummimarkt 6, S. 165 bis 167 [1912].)

Die Bedeutung des künstlichen Kautschuks für die Industrie.

W. Esch: Ueber den Einfluß mineralischer Ingredientien auf die Eigenschaften von Kautschuk und über den Einfluß wiederholten Kalandrierens auf Parasorten. (Gummimarkt 6, S 171.)

Die Ansichten des Verfassers über die Versuche von Cl. Beadle und H. Stevens (Journ. of the Soc. Chem. Ind. 30, S. 1425 [1911].)

Cl. Beadle und H. Stevens: Mitteilung über den Einfluß des Kalandrierens auf Parasorten. (Journ. of Soc. Chem. Ind. 30 S. 1425 [1911].)

Die Durchschnittspreise für Plantagengummi. (Gummiztg. 26, S. 1280 [1912].)

Badermann: Kautschukharz und seine Verwendung. (Gummiztg. 26, S. 1302—1305 [1912].)

Gummibänder. Gummiztg. 26, S. 1325 [1912].)

H. Jumelle: Kautschuk in Abessinien. (Gummizeitg. 26, S. 978 [1912].)

Ueber Zubereitung und Qualität abessinischen Kautschuks.

Plantagenkautschuk als Standardmarke? (Gummiztg. 26. S. 981 [1912].)

F. Großmann: Gummiwaren im Fabriklaboratorium. (Chem.-Ztg. 36, S. 417 und folgende [1912].)

Z. Clement und C. Rivière: Vergleich der an verschiedenen plastischen Materialien auftretenden Hysteresiserscheinungen bei Zugversuchen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6173—6174 [1912].)

Die Verfasser unterzogen nach dieser Richtung hin neben anderen plastischen Materialien auch Kautschuk einer Untersuchung.

Das Verlegen und die Erhaltung elektrischer Kabel. (Le Caoutchouc et la Guttapercha 9, S. 6148—6152 [1912].)

Moderne Gummifelltrocknung. (Gummiztg. 26, S. 1177 bis 1179 [1912].)

Beschreibung einer neuen Trockenanlage für Kautschukfelle.

Die Teerfarbstoffe in der Tapeten- und Buntdruckfabrikation, ihre Herstellung und Eigenschaften. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 788.)

Es werden ausführlich die wichtigsten, heute in der Tapeten- und Buntpapierfabrikation verwendeten Lacke (Teerfarblacke) sachlich beschrieben. Auch wird auf die Verarbeitung der neueren und neuesten Teerfarbstoffe und deren wichtigsten Eigenschaften, soweit sie für die in Frage kommenden Industrien in Betracht kommen, genauer eingegangen. Diese Anilinfarbstoffe werden ferner mit früher hier verwendeten, sog. echten Mineralfarbstoffen oder mit den als besonders echt angesehenen natürlichen organischen Farblacken verglichen. Das ganze Material wird in folgende Hauptabschnitte zerlegt: I. Gelbe Teerfarblacke; II. Orange-Teerfarblacke; III. Rote Teerfarblacke; IV. Violette und blaue Teerfarblacke; V. Grüne Teerfarblacke; VI. Schwarze Teerfarblacke. Der Hauptgrund, weshalb sich die Farblacke bei allen vorzüglichen Eigenschaften bisher nicht besser in die Tapetenfabrikation einzubürgern vermochten, ist nach Ansicht des Verfassers in dem ziemlich hohen Preise dieser Materialien zu suchen. F. Z.

Andés: Künstliche venetianische Terpentine. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1096.)

Verfasser schüttelt das zu untersuchende Material mit der fünf- bis sechsfachen Gewichtsmenge 95% Spiritus, wodurch Naturprodukte sich völlig lösen, während künstliche Terpentine eine mehrfache Schichtung zeigen, sobald die Ausschüttelung der Ruhe überlassen wird. Letztere sind gänzlich ungefährlich gegen offenes Feuer, während die erstgenannten leicht entzündlich sind. Außer der Patentliteratur wird die Zusammensetzung einiger Kunstprodukte angeführt, deren Daten hier folgen:

1. Dünnflüssig.

100 Gewichtsteile Kolophonium hellst,
60 „ raffiniertes dünnflüssiges Harzöl,
1/2—1 1/2 „ Zitronellaöl.

2. Dickflüssig.

100 Gewichtsteile Kolophonium hellst,
70 „ Harzöl, sog. Stocköl,
1—2 „ Kümmelöl.

3. Bessere Sorte, dünnflüssig.

100 Gewichtsteile Kolophonium hellst,
50 „ raffiniertes Harzöl dünn,
10 „ Terpentinöl.

4. Bessere Sorte, dickflüssig.

100 Gewichtsteile Kolophonium hellst,
40 „ raffiniertes Harzöl dick,
10 „ Terpentinöl.

5. Mit Elemi, dünnflüssig.

100 Gewichtsteile Kolophonium hellst,
50 „ raffiniertes Harzöl dünnflüssig,
10 „ Elemi.

6. Mit Elemi, dickflüssig.

100 Gewichtsteile Kolophonium hellst,
65 „ raffiniertes Harzöl dick,
10 „ Elemi.

An Stelle von Elemi kann für dunklere Sorten auch dicker Terpentin oder auch gereinigtes Galipot verwendet werden. F. Z.

K. Dieterich-Helfenberg: Die wichtigsten Harze und ihre Verarbeitung zu Lacken und Pflastern. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1154.)

Eine längere technologische Uebersicht über die Eigenschaften dieser Harze, sowie ein kurzes Eingehen auf deren Zusammenhang mit der Lackindustrie und Pflasterherstellung. F. Z.

Andés: Asphalt-Kitte. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1183.)

Verfasser geht auf die Eigenschaften und Herstellungsarten dieser Schmelzkitte genauer ein, die in der Regel außer über eine große Festigkeit über eine besondere Elastizität verfügen müssen. (Asphaltkitt für Straßenpflaster). Neben dem Hauptmaterial, dem Asphalt, kommen von andern in Betracht: Oele, Fette, wachsartige Substanzen, auch in geringeren Mengen Kautschuk, ferner Harze in Form von Kolophonium, Wachs, Pech und Terpentin oder auch Mineralsubstanzen in feinster Form wie: Sand, Kreide, Ziegelmehl, Infusorienerde, Kalk, u. a. Letztere haben den Zweck, bei Einwirkung höherer Temperaturen, der Kittmasse eine erhöhte Festigkeit zu geben und ein Erweichen zu verhindern. Auch Zusätze von Stoffen (Faserstoffen) werden gemacht. Es wird alsdann die genaue Zusammensetzung bestimmter Kittmassen angeführt, die in folgende Hauptgruppen eingeteilt sind: 1. Feste Isoliermasse für elektrische Zwecke: 2. Weiche Isoliermasse für denselben Zweck; 3. Feste Isoliermasse; 4. Flüssige Isoliermasse für feuchte Mauern; 5. Feste Isoliermasse für nasses Mauerwerk, Holzverkleidungen etc.; 6. Für Eisenkonstruktionen; 7. Klebemittel für Dachpappen; 8. Linoleumkitt; 9. Mineralsubstanzen wie: Eisenglimmer, Eisenglanz etc.; 10. Asphalt-Faserkitt; 10. Kitt für Feilen-, Messer-, Gabel-etc.-Hefte; 12. Kitte für Flanschen und Muffen an eisernen Röhren; 13. Kitte für Steinarbeiten; 14. Für Eisenblechdächer; 15. Plastischer Asphaltkitt für elektrische Isolierungen; 16. Schnelltrocknende Kitte aus Asphalt. F. Z.

Andés: Stempel-Farben für Kautschuk-Stempel. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1271.)

Die in der Literatur bis jetzt vorhandenen Angaben über die Zusammensetzung von Stempelfarben sind nach verschiedenen Richtungen hin mangelhaft. Verf. hat durch praktische Versuche einige Rezepte zur Herstellung von Stempelfarben, sowohl für Papier als auch für Gewebe gefunden, die er in seinem Artikel in Form einer Tabelle niederlegt. F. Z.

K. Robaz: Ueber die fabrikmäßige Herstellung des Formaldehydharzes. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 936.)

Verf. benutzt als Gefäße zur Herstellung dieser Kunstharze solche aus feuerfestem Steingut oder (bei Dampfbetrieb) Hartholzbottiche, die mit direktem oder auch indirektem Dampf zu heizen sind. Die gewöhnlichen Metallgemäße sind wegen der geringen Widerstandsfähigkeit unbrauchbar. Für gute Ventilation durch sachgemäßen Abzug der die Augen und Atmungsorgane stark belästigenden Dämpfe muß Sorge getragen werden. Die fertigen Kunstharze werden mit viel heißem Wasser ausgewaschen. Folgende Materialien werden in einem mit Hahn versehenen Steingutgefäß unter zeitweiligem Umrühren zunächst zum Kochen erhitzt: Wasser 70 Teile, Phenol 20 Teile, Formalin 16 Teile, Salzsäure 10 Teile. Das Feuer wird entfernt, sobald die Masse zu kochen beginnt. Die Reaktion, die mit ziemlicher Heftigkeit verläuft, ist in etwa 10 Minuten beendet. Die wässerige Flüssigkeit (die sogen. „Unterlauge") wird zu neuen Ansätzen verwendet; sie besteht aus Wasser, in dem 20% des verwendeten Formaldehyds und etwa 80% der Salzsäure enthalten sind. Ein neuer Ansatz hat folgende Zusammensetzung: Unterlauge ca. 70 Teile, Phenol 20 Teile, Formalin 12 Teile, Salzsäure 2 Teile. Die hierbei resultierende Unterlauge wird zu 70 Teilen mit Wasser ergänzt und ihr außerdem zugefügt: Phenol 20 Teile, Formalin 15 Teile, Salzsäure 3 Teile. Der von der Unterlauge möglichst befreite Harzkuchen wird mit kochendem, alkalischem Wasser mehrfach ausgewaschen (zuletzt mit reinem Wasser). Beim allmählichen Erhitzen der Masse auf 180—185° C. verflüssigt sich das unveränderte gebliebene, nicht in Reaktion getretene Phenol. Nach dem Abkühlen wird mit ca. 0,4% Heliotropin parfümiert und die Masse in flache Blechform gegossen. Die Menge Kunstharz entspricht der verwen-

deten Menge Phenol. Es werden dann noch verschiedene Patente, sowie die allgemein bekannten Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten des Kunstharzes andeutungsweise besprochen. F. Z.

Zur Linoleumfabrikation geeignete Farben. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1493.)

Ockerarten, die schon bei 70--90° nachröten, können nur verwendet werden, wenn sie vorher einen Glühprozeß durchgemacht haben. Lithopone wird dem Zinkweiß aus Billigkeits- und sonstigen technischen Gründen meist vorgezogen. Rote Töne werden fast ausschließlich durch Eisenoxydrot erzielt. Selbstständige grüne Farben kommen außer Ultramaringrün kaum in Betracht, da sie durch Mischen von Grundfarben erhalten werden. Für Schwarz spielen bessere Rußsorten die Hauptrolle, weniger: Erdschwarz, Eisenschwarz etc. Von Farblacken zum Bedrucken mit farbigen Mustern werden u. a. die Fällungen folgender Farbstoffe erwähnt: Naphtholgelb, Hansagelb, Graphitolechtgelb, Helioechtgelb, Ponceau 3 R, Litholrot 3 G, Hansarot G, Lackrot C extra, Naphtholgrün und viele andere mehr. Man verlangt von diesen Farblacken eine möglichst große Oel- und Lichtechtheit. F. Z.

Georg Zerr: Die Industrie der Teerfarblacke. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1549).

Verf. bezieht sich auf einen unter gleichem Titel veröffentlichten Aufsatz (Farben-Ztg. 1911, XVI, S. 14) und beabsichtigt hier, eine Vervollständigung seiner früheren Arbeit zu geben, da einerseits ältere Farbstoffe inzwischen in der Farblackfabrikation eine allgemeinere Aufnahme gefunden und andererseits neuere sich inzwischen das Feld erobert hätten. F. Z.

Bücher-Besprechungen.

Kolloidchemie. Ein Lehrbuch von Prof. Dr. **Richard Zsigmondy.** Mit 37 Figuren im Text. (Chemische Technologie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von Ferdinand Fischer.) Leipzig. — Verlag von Otto Spamer. Preis geheftet Mk. 15.—, gebunden Mk. 17.—

Der Verfasser dieses Werkes, der selbst auf dem Gebiet der Kolloidchemie experimentell viel geleistet hat, und jetzt als Professor und Direktor des Instituts für anorganische Chemie an der Universität Göttingen tätig ist, hat das Hauptgewicht auf die Beschreibung der kolloiden Systeme gelegt; er trägt aber Bedenken, aus Einzeltatsachen Regeln und Gesetzmäßigkeiten abzuleiten (sei es für gewisse Gruppen, sei es für die Gesamtheit der Kolloide), weil gerade hier die Gefahr vorliegt, durch Verallgemeinerungen den Tatsachen Gewalt anzutun. Immerhin fand sich reichlich Gelegenheit, auf Tatsachen oder Forschungen von allgemeinerer Bedeutung bei jenen Kolloiden hinzuweisen, an welchen diese Tatsachen entdeckt bezw. die betreffenden Untersuchungen angestellt wurden. Im speziellen Teil des Buches sind zunächst die anorganischen Kolloide ausführlich besprochen: Die kolloiden Metalle (Gold, Platin, Silber, die kolloiden Nichtmetalle (Schwefel, Selen), die kolloiden Oxyde, Kieselsäure, Eisen-, Aluminium-, Chromoxyd, die Oxyde von Zirkon, Thorium, Wolfram, Molybdän), die kolloiden Sulfide und Salze. Der organische Teil umfaßt kolloide organische Salze (Seifen, Farbstoffe) und Eiweißkörper; bei letzteren wird das allgemeine Verhalten eingehend besprochen und dann in speziellen Beispielen auf die Gelatine, das Hämoglobin und das Kasein eingegangen.

Vorangeschickt ist den speziellen Mitteilungen ein allgemeiner Teil, umfassend die Einleitung, Systematik, Eigenschaften der Kolloide, Theorie; auch hier wurde weniger Vollständigkeit angestrebt, als vielmehr näheres Eingehen auf einzelne Fragen von allgemeiner Bedeutung. Bei den Eigenschaften der Kolloide sind besonders die elektrischen ausführlicher berücksichtigt, deren eingehendere Besprechung zum Verständnis der Theorie der Peptisation sowie der Reaktionen und Eigenschaften der durch Peptisation erhaltenen Kolloide erforderlich war. Für die Kunststoffe ist die Kolloidchemie von größter Bedeutung und die Leser unserer Zeitschrift werden sicher aus der Zsigmondy'schen Arbeit Anregung erhalten. -s.

Die Anwendung von Fettstoffen und daraus hergestellten Produkten in der Textil-Industrie von Dr. **Franz Erban,** Privatdozent an der K. K. Technischen Hochschule in Wien. — Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. Preis Mk. 18.—, geb. Mk. 19.—.

Fettpräparate werden in der Textilindustrie in folgenden Fällen angewendet: 1. bei der Gewinnung und ersten Reinigung der Faserstoffe (bei tierischen Fasern das Waschen der Wolle, bei pflanzlichen Aufarbeitung der Ramie usw.); 2. behufs Erleichterung der mechanischen Verarbeitung, hauptsächlich in der Spinnerei (Einfetten von Wolle und Kunstwolle usw.); 3. um Garne uud Gespinnste zur weiteren Verarbeitung geeignet zu machen (Schlichten, Weichmachen, Appretieren); 4. um die fertigen Produkte zu reinigen, zu entfärben oder für weitere chemische Veredelungsmanipulationen vorzubereiten (Auswaschen und Bleichen der Garne und Gewebe); 5. um den Textilstoffen durch nachfolgende oder gleichzeitige mechanische Behandlungen besondere Eigenschaften erteilen zu können (Rauhen, Walken, Appretieren); 6. als Hilfsmittel bei der Vornahme von mechanischen Veredelungsoperationen, sowohl bei den rohen Faserstoffen, als bei den daraus hergestellten Zwischenprodukten und Erzeugnissen; 7. für die regelmäßige Reinigung der aus Textilstoffen hergestellten Wäsche und Kleidungsstücke; 8. zur Entfernung zufälliger Verunreinigungen (Fleckputzmittel). Berücksichtigt werden nur jene Gewerkszweige, welche wirkliche Großindustrien sind. Bei den Fettpräparaten für chemische Veredlung dürften unsere Leser besonders die Appreturen interessieren (weichmachende Appreturen, Glanzappreturen, Füllappreturen, Softenings-Wasserdichte, unentflammbare, federdichte und luftdichte Appreturen). Besonders eingehend sind die Türkischrotöle und Ersatzmittel, sowie die neueren, durch Sulfurieren hergestellten Oelpräparate für Beiz- und Appreturzwecke behandelt.

Das mit außerordentlichem Fleiß zusammengestellte Werk ist einerseits für die Fettprodktionserzeuger bestimmt, deren Fabrikate in der Textilindustrie ihren Absatz finden; denn durch die genaue Kenntnis der Verwendungsweise ist es leichter, die Fabrikation zur Zufriedenheit der Abnehmer zu führen; andererseits soll das Buch den Textiltechnikern aller Branchen, mechanischer und chemischer, durch Aufklärung über die Herstellungsweise und Eigenschaften die Auswahl des für ihre Zwecke am besten geeigneten Produktes erleichtern. Bei Problemen, deren günstigste Lösung fast immer Erfahrungssache ist, scheint es zweckmäßig, die Ergebnisse der Praxis in den Vordergrund zu stellen. Der Verfasser war daher bemüht, die von namhaften Fachleuten in den verschiedenen Zeitschriften und Werken textiltechnologischen, farbenchemischen oder koloristischen Inhalts niedergelegten Arbeiten zu sammeln und deren Resultate in übersichtliche Form zu bringen. Die mitgeteilten Analysen haben nur relativen Wert, sie sollen hauptsächlich als Beispiele für die Zusammensetzung gebrauchter Produkte dienen. Literaturnachweise sind vielfach beigefügt. Die fleißige Arbeit des über reiche praktische Erfahrungen verfügenden Autors dürfte mit großem Interesse aufgenommen werden. -s.

Der Gummitechniker, früher Handbuch der Gummiwarenfabrikation. Ein praktisches Hilfsbuch für Fabrikanten, Chemiker, Betriebsleiter und Kaufleute in Gummiwarenfabriken. — Unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter herausgegeben von **Dr. Werner Esch,** Sachverständiger für Kautschuk. — Band I (1910) und Bd. II (1912). — Hamburg, Verlag Dr. Esch, Preis pro Band Mk. 5.—.

An Stelle des früheren Handbuches von Adolf Heil und Dr. W. Esch liegt nunmehr eine neue Bearbeitung unter dem Titel „Der Gummitechniker" vor. Der erste Band des neuen Werkes, enthaltend die Kapitel „Rohgummisorten, die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kautschuks, die Lagerräume für Rohgummi, mechanischer Reinigungsprozeß des Rohgummis, die weitere Verarbeitung des getrockneten Kautschuks, die Misch- und Wiegekammer, das Mischwalzwerk, das Kalanderwerk, die Vulkanisation des Kautschuks, Anlagen für heiße Vulkanisation, Vulkanisierkessel, Vulkanisierpressen, Vulkanisationsanlage für Vulkanisation im Schwefelbade, Vulkanisation von Gewebestoffen, der Vulkanisierraum für die Kaltvulkanisation, und die Mischungen", war schon Ende 1910 erschienen. Nunmehr liegt auch der zweite Band vor. Auch dieser Band ist wiederum reich und anschaulich illustriert und enthält wiederum in großer Zahl Mischungsrezepte. Der zweite Band enthält die Kapitel „Fabrikation von Schläuchen; die Formartikel und die Herstellung von Hohlkörpern sowie Ballons und Figuren; die Fabrikation von Maschinenschläuchen und Fassonschnuren; die Herstellung von Platten zu technischen Artikeln; Preßvulkanisationsfabrikate; Gummiriemen, Gummiwalzen, Luftreifen, Pneumatiks, Pedal- und Bremsgummis, Wagenreifen; Einzelheiten aus der Automobil-Pneumatik-Fabrikation; die Behandlung von Automobilpneumatiks in der Praxis; die Herstellung chirurgischer Weichgummiartikel; das Emaillieren von Weichgummiwaren, Bänder und Ringe, Gummistempel, gummierte Stoffe; die Fabrikation von Ledertuch-Imitationen, die Herstellung von Patentgummiplatten; Gummischuhfabrikation, die Fabrikation isolierter Drähte und Kabel; Asbest-Kautschukkompositionen; Radiergummi; die Fabrikation von Paraplatten und elastischen Fäden; die Massenherstellung nahtloser Gummiwaren; die Hartgummifabrikation; die Hartgummistaubherstellung; die Herstellung von Hartgummiplatten, die Fabrikation der Hartgummistäbe und -Röhren; imitierter Hartgummi; das Regenerieren von Gummiabfällen und zum Schluß das spezifische Gewicht von Gummiwaren." Die Darstellung ist so leichtverständlich, daß das kleine Handbuch auch sehr gut von solchen Leuten verstanden werden kann, welche noch keinerlei Vorkenntnisse aus dem Gummifache besitzen.

Zur Frage der Qualitätsverfeinerung oder Entfeinerung unseres Exports von Dr. jur. et phil. **R. Pantzer.** Prs. Mk. 6.—, in Leinen geb. Mk. 7,20. — Verlag von Puttkammer & Mühlbrecht in Berlin, W. 56.

Der Verfasser untersucht die Entwicklung unseres Exports de letzten 2 bis 3 Jahrzehnte unter dem Gesichtspunkt der Theorie von der qualitativen Verfeinerung unserer Ausfuhr. Der Begriff der höher qualifizierten Artikel tritt in den Vordergrund; es bildet sich mehr und mehr eine internationale Arbeitsteilung dahin aus, daß die alten Industriestaaten die hochwertigen Qualitätsartikel, die anderen Staaten (sog. Agrar- und wenig industrialisierte Staaten) Rohstoffe und minder qualifizierte Artikel liefern. Autor, der die Statistik und besonders auch die Handelskammer-Literatur in ausgiebigster Weise herangezogen hat, kommt zu folgendem Resultat: Die technische Verfeinerung war die Hauptursache der wirtschaftlichen Entfeinerung unseres Exports in den letzten Jahrzehnten. Daher



ist aber auch für eine fernere Zukunft eine Zunahme der Arbeitsintensität überhaupt nur im Sinne einer wissenschaftlichen und künstlerischen Betätigung denkbar.

Die interessanten Ausführungen des Verfassers sollten von weiten Kreisen gelesen werden. -s.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch. (Patentklasse 8.)

Französisches Patent Nr. 438138. Jacques Marie Joseph Bourdon. Verfahren zur Herstellung von Kunstleder. Zerkleinerte Abfälle von tannierten oder gechromtem Leder werden mit Kautschuk gemischt, zu einer Paste verarbeitet, diese in Blätter gewünschter Stücke übergeführt und unter hydraulischem Druck vulkanisiert. K.

Chemische Verfahren. (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent Nr. 245837 vom 6. VIII. 1910. Maurice Denis in Mons. Vorrichtung zum ununterbrochenen Filtrieren, insbesondere von Kollodium und eingedickten Celluloselösungen. Für die Filtrierung der bei der Kunstseidenfabrikation verwendeten Kollodium- und Celluloselösungen ist es erforderlich, daß ein hoher Druck benutzt wird und daß die Filtration ununterbrochen vor sich geht, wobei noch die weitere Bedingung zu stellen ist, daß die beim Filterwechsel eintretende Luft nicht in der Lösung selbst verbleibt. Diesen Forderungen entsprechen die bekannten Einrichtungen nicht. Die vorliegende Erfindung besteht darin, daß jedes der entweder zu zwei oder aber in der Mehrzahl parallel zu schaltenden Elemente aus zwei Hähnen und einer dazwischen angeordneten, mit einem Lüftungsventil versehenen, den zweckmäßig trichterförmig gestalteten Filterkörper aufnehmenden, aufrechten Kammer besteht, wobei der von der Flüssigkeit zuerst zu durchströmende Hahn mit einer durch einen Hahn bzw. ein Ventil abschließbaren Umleitung, die einen wesentlich kleineren Durchflußquerschnitt hat als das Einlaufrohr, versehen ist, derart, daß man bei geschlossenen

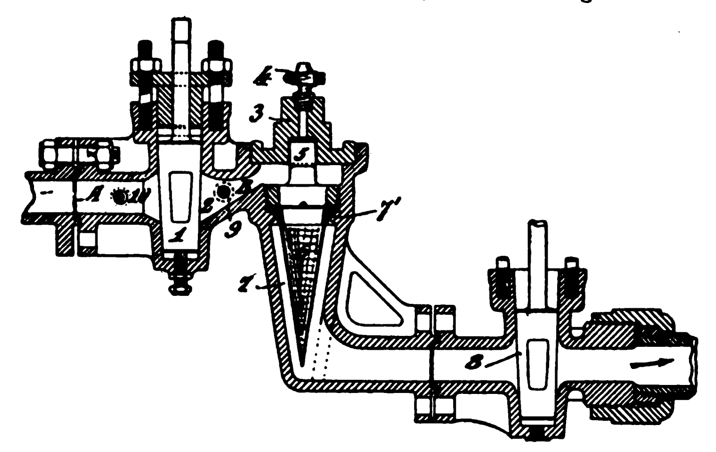


Fig. 1.

Haupthähnen den zwischen diesen liegenden Elementteil vollständig mit der zu filtrierenden Lösung anfüllen und dabei alle von dem vorgenommenen Filterwechsel eingetretene Luft aus diesem Elementteil allallmählich entfernen kann, bevor das betreffende Element durch Oeffnen der Haupthähne wieder in Tätigkeit gesetzt wird. Figur 1 der Zeichnung stellt einen Längsschnitt durch eine Filteranordnung in einer beispielsweisen Ausführung dar, während Figur 2 eine Aufsicht auf einen Teil der Vorrichtung zeigt. Figur 3 veranschaulicht eine Ausführungsform der gesamten Vorrichtung. Die zu filtrierende Flüssigkeit dringt, nachdem sie zuerst den einen Hahn 1 durchflossen hat, in eine durch ein Filter 6 in zwei Teile geteilte Kammer 7 ein und gelangt von dort aus weiter durch einen zweiten Hahn 8. Ein Um-

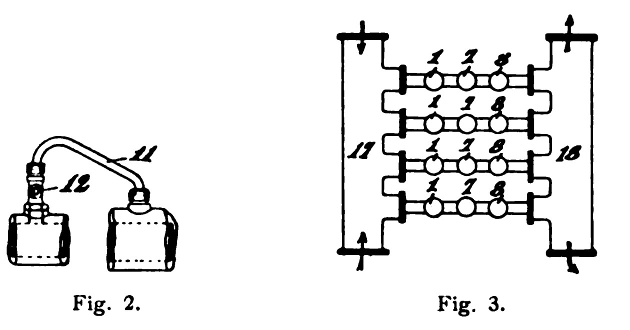


Fig. 2. Fig. 3.

leitungsrohr 11 (Fig. 2), welches einen wesentlich geringeren Durchflußquerschnitt haben muß als das Hauptrohr, verbindet hierbei eine vor dem Hahnküken 1 vorgesehene Oeffnung 10 mit einer hinter dem Hahnküken 1 befindlichen Oeffnung 9, wobei in das Rohr 11 ein Hahn 12 eingeschaltet ist. Die vorher erwähnte Kammer 7 kann durch einen Hahn 4 mit der Außenluft in Verbindung gebracht werden. Bei der in der Zeichnung dargestellten Ausführungform des Erfindungsgegenstandes ist das Filter durch ein gelochtes Blech bzw. ein Metallsieb gebildet, welches auf der Innenseite mit einem Filtertuch aus geeignetem Filterstoff ausgekleidet ist, wobei der Rand des trichterförmigen Filters zwischen einem Ringvorsprung 7' der Kammer 7 und einem Schraubring 5 festgeklemmt ist. Um nun den Schraubring 5 zugänglich zu machen, ist die Kammer 7 nach oben mittels eines Schraubdeckels 3 abgeschlossen. Bei der in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform ist an diesem Deckel 3 gleichzeitig der die Verbindung der Kammer 7 mit der Außenluft bewerkstelligende Hahn 4 angebracht. Anstatt nur eine Rohrleitung mit Filterapparat einzuschalten, kann man die Einrichtung natürlich auch so treffen, daß beliebig viele Rohrleitungen parallel geschaltet werden, welche dann die Flüssigkeit durchfließt. Eine derartige Einrichtung ist in Fig. 3 veranschaulicht. Hierbei wird die Lösung bezw. Flüssigkeit durch die Leitung 17 zugeleitet, um von hier aus durch die mehrfachen Vorrichtungen gemäß der vorliegenden Erfindung hindurchzufließen und endlich durch das Rohr 18 zu den verschiedenen Verbrauchsstellen, beispielsweise Spinndüsen und dergl., zu gelangen. In allen Fällen erfolgt der Ersatz bezw. die Erneuerung der Filter 6 auf folgende Weise: Man schließt zunächst die Hähne 1, 8 und 12 des zu reinigenden Elementes bezw. der zu reinigenden Teilvorrichtung, öffnet dagegen den Hahn 4. Alsdann schraubt man den Deckel 3 und weiterhin den Schraubring 5 aus dem Gehäuse heraus, entfernt den gebrauchten und schmutzigen Trichter und ersetzt diesen durch einen neuen, worauf man zunächst den Schraubring 5 und dann den Deckel 3 wieder aufbringt und den Hahn 12 öffnet. Sobald die zuvor in die Vorrichtung eingedrungene Luft durch die über den Hahn 12 und das Umleitungsrohr 11 einströmende Lösung bezw. Flüssigkeit verdrängt ist, was sich dadurch bemerkbar macht, daß die zu filtrierende Lösung aus dem geöffneten Hahn 4 ausströmt. wird der Hahn 12 geschlossen. Die Drucke haben sich allmählich ausgeglichen, ohne das Filter zu zerstören bezw. herauszudrücken und ohne daß irgend welche Luftblasen vorhanden wären bezw. sich bilden können. Nunmehr können die Hähne 1 und 8 ohne jede Gefahr vollständig geöffnet werden, obwohl jetzt ein Druck von 40 bis 60 kg zu wirken beginnt. Dieser hohe Druck ist besonders für das Spinnen künstlicher Seide aus Kollodium erforderlich; indessen kann selbst diese außerordentlich große Druckhöhe den Apparat gemäß der vorliegenden Erfindung in keiner Weise schädlich beeinflussen. Nachdem auf vorstehend beschriebene Weise der eine Teil der Filtervorrichtung gereinigt ist, kann man nunmehr auch ein anderes Filter der Reinigung unterziehen. Auf diese Weise gestattet und gewährleistet der Gegenstand der vorliegenden Erfindung einen dauernden Filterbetrieb, indem für die Lösung bezw. Flüssigkeit, d. h. für die Filtrierung derselben, stets zwei oder mehrere parallel zueinander geschaltete Filter bezw. Filtergruppen vorhanden sind, von denen jeweils das eine Filter bezw. die eine Gruppe arbeitet, während das andere gereinigt werden kann. S.

D. R.-Patent 248172 vom 2. X. 1910. Rudolf Pawlikowski in Görlitz. Verfahren zum Fällen von Gebilden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Wenn man bei den bekannten alkalischen Fällbädern die künstlichen Fäden entkupfern will, müssen sie vorher fast gänzlich von den Fällbadalkalien befreit werden, weil sonst die das in der Kunstseide enthaltene Kupfer auflösende Säure auch die zurückgebliebenen Alkalien innerhalb des Fadens neutralisiert. Hierdurch wird aber die Fadenfestigkeit in starkem Maße beeinträchtigt. Es ist also notwendig, die Kunstseide nach dem Fällbad lange und ausgiebig mit viel Wasser zu behandeln. In bekannter Weise kann man dieses zeitraubende und viel Wasser erfordernde Auswaschen durch Zusatz von Magnesium- oder Aluminiumsulfat abkürzen. Es ist nun gefunden worden, daß bei Verwendung einer wässerigen Lösung von Alkalialuminat als Fällflüssigkeit nur ein verhältnismäßig sehr kurzes Abspülen der Kunstseide mit wenig Wasser erforderlich wird, bis man sie zum Entkupfern mit Säure behandeln darf. Der große Waschwasserbedarf und anderseits das vorherige Waschen mit Magnesiumsulfat wird also entbehrlich. Dadurch wird aber das Transportieren der im Fabrikbetriebe sehr zahlreichen Kunstseidewalzen, deren 12000 Stück für eine tägliche Erzeugung von etwa 300 kg fertiger Kunstseide, d. h. der Produktion einer mittleren Fabrik entsprechen, zu den Magnesium- oder Aluminiumsulfatbehältern und für das nachherige Abspülen mit Wasser vor dem Entkupfern zu den Spülwassergefäßen erspart. Die Alkalialuminatlöung wird vorteilhaft beim Spinnen erhitzt. Da Alkalialuminat indes leicht aus der Luft Kohlensäure aufnimmt, empfiehlt es sich, diese Lösung mit freiem Alkalihydroxyd zur Vermeidung von teilweiser Zersetzung zu mischen, wodurch gleichzeitig die Fällkraft des Bades zunimmt und bei niedrigerer Temperatur gesponnen werden kann. Es genügen im allgemeinen schon Zusatzmengen von etwa 1—4% Alkalihydroxyd vom Gewicht des fertigen Fällbades. Die Anwesenheit von Aluminiumverbindungen im Faden vor dem Entkupfern hat den bemerkenswerten Vorteil, daß das letztere mit schwächerer, die Fadenfestigkeit weniger angreifender Säure und in recht kurzer Zeit möglich wird. Aus den Aluminiumverbindungen bildet sich innerhalb des Fadens mit der Entkupferungsschwefelsäure eine Art Alaun, der große Wasserlöslichkeit besitzt und die Auslaugung des gleichzeitig gebildeten Kupfersulfats aus dem Faden anscheinend beschleunigt. Während des Fällens tritt auch Aluminium in den Faden ein und bringt da-

für aus ihm einen beträchtlichen Teil des Kupfers heraus. Die Fäden sind also kupferärmer als bei den bekannten, kein weiteres Metall als Alkali enthaltenden Fällbädern und lassen sich also, was auf andere Weise bereits erreicht worden ist, ohne Schaden für Festigkeit und Glanz auch vor dem Entkupfern trocknen, so daß das Kupfer erst aus dem fertigen Strang entfernt werden kann. Zwecks Vermeidung des Ausfallens von Aluminiumhydroxyd kann man dem Fällbad Weinsäure oder weinsaure Alkalien oder andere organische Oxysäuren oder Oxyverbindungen (z. B. Zuckerarten, Dextrin, Glyzerin usw.) zusetzen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 245910 vom 2. IX. 1909. Frederick John Gleason in Walpole, Mass., V. St. A. Verfahren zur Herstellung hohler Gegenstände aus Kautschuk oder anderen vulkanisierbaren Stoffen mittels eines durch Ausschmelzen zu entfernenden Formkerns, der während der Vulkanisation zum Schmelzen gebracht wird Bei der Herstellung hohler Gegenstände aus Kautschuk oder anderen vulkanisierbaren Stoffen mittels eines durch Ausschmelzen zu entfernenden Formkerns, der während der Vulkanisation zum Schmelzen gebracht wird, führt man ein Druckmittel, Druckluft, Dampf oder eine sich beim Erwärmen in Gas oder Dampf verwandelnde Flüssigkeit, wie Ammoniak, in den Innenraum des zu formenden und zu vulkanisierenden Gegenstandes ein, wie es an sich bei der Herstellung hohler Kautschukgegenstände bereits üblich ist. Der Gegendruck dieses Druckmittels hält den Anfangsdruck des sich beim Erwärmen aus, dehnenden Formkerns aufrecht und ermöglicht auch das leichte Entfernen des verflüssigten Formkerns, so daß man imstande ist Gefäße mit ganz engen Oeffnungen zu formen. H.

D. R.-Patent Nr. 247734 vom 22. VI. 1911. Frau Anna Spiller in Wien. Verfahren zur Umwandlung von Kopalen in eine dem Bernstein ähnliche Masse. Für diese Anmeldung ist bei der Prüfung gemäß dem Unionsvertrage vom 20. März 1883 / 14. Dezember 1900 die Priorität auf Grund der Anmeldung in Oesterreich vom 30. Juni 1910 anerkannt. — Das Verfahren beginnt damit, daß die Kopale mit Wasser in offenen Gefäßen durch etwa 2—3 Stunden gekocht werden, um die Verwitterungskruste und die darunter gelegene sogenannte Gänsehaut zu lockern, um das folgende Schälen der Kopale zu erleichtern. Nachdem dann die Kopale sorgfältig geschält wurden, werden sie in kleine Stücke zerlegt und hierauf in einem Gefäße mit Schwefelkohlenstoff getränkt, der zur Verringerung der Explosionsgefahr mit Wasser überschichtet ist. Das Gefäß wird dann verschlossen und so lange ruhen gelassen, bis die Kopale den Schwefelkohlenstoff vollständig aufgesogen haben und dadurch zu einer knetbaren Masse erweicht sind. Diese weiche Masse wird in eine zur Erzeugung eines Kuchens dienende, luftdicht abschließbare Preßform gebracht und in dieser einem starken Drucke ausgesetzt. Die in der Preßform unter Druck befindliche, luftdicht abgeschlossene Masse wird nun während längerer Zeit in einem geeigneten Ofen einer gleichmäßigen Hitze von ungefähr 120° ausgesetzt. Die Zeitdauer der Erhitzung, sowie die anzuwendende Menge an Schwefelkohlenstoff richtet sich nach den Eigenschaften, insbesondere nach der Härte und nach der verwendeten Korngröße der Kopale. Nach dem Erkalten der Form wird der Preßkuchen aus derselben genommen, dessen Masse einen dem Bernstein gleichwertigen Rohstoff darstellt, der in ganz gleicher Weise wie Ambroid auf Platten o. dgl. weiter verarbeitet werden kann. Das sorgfältige Entfernen der Verwitterungskruste und der Gänsehaut von den Kopalen vor ihrer weiteren Behandlung mit Schwefelkohlenstoff ist für die Erzielung eines schönen, vollwertigen Produkts unerläßlich, da sonst in der Masse rötliche Flecken entstehen. Durch das Kochen der Kopale mit Wasser in offenen Gefäßen wird aber das Schälen der Kopale so wesentlich erleichtert, daß auch die kleinsten Stücke noch in ökonomischer Weise zu schälen sind, weshalb auch bei dem vorliegenden Verfahren hauptsächlich die billigen kleinen Kopalstücke Verwendung finden, wodurch das vorliegende Verfahren gegenüber dem eingangs erwähnten bekannten Verfahren einen nicht zu unterschätzenden Vorteil voraus hat. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 53109. Dr. Waldemar Merckens in Münchhausen und Haigasun B. Manissadjian in Basel. Verfahren zur Herstellung von unentflammbarem, durchsichtigem Film. Gemischte Zelluloseester werden mit Estern oder Thioestern der Phenole, Kresole oder Naphthole deren Substitutionsprodukte nach bekannten Verfahren verarbeitet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 53146. Dr. Amandus Bartels in Harburg a. E. Verfahren zur Herstellung elastischer hornartiger Massen aus Kasein. Pulverförmiges Kasein mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 29—42 pCt. wird in einer geschlossenen Knetmaschine unter hohem Druck in der Wärme verarbeitet, bis infolge des Druckes eine zusammenhängende, plastische bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temperatur harte, blasenfreie Masse entsteht, die gegebenenfalls unter Zusatz von Füllstoffen zu Platten, Stäben und Formstücken gepreßt wird. K.

Schweizerisches Patent Nr 53777. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung einer zelluloidartigen, unentzündlichen Masse. Eine Lösung von Zelluloseformiat in Ameisensäure wird durch Amylazetat als schleimige Masse ausgefällt, diese letztere mit Kampfer zusammengeknetet und das Ganze erstarren gelassen. Man kann auch eine Lösung von Zellulosephosphorformiat in Ameisensäure durch ein Gemisch von Toluol und Alkohol als halbfestes Gerinnsel ausfällen, mit Triphenylphosphat zusammenkneten und das Ganze erstarren lassen. K.

Schweizerisches Patent Nr. 53967. Paul Horst in Grenchen (Solothurn, Schweiz). Ueberzugs- und Dichtungsmasse und Verfahren zu deren Herstellung. Guttapercha wird unter Druck bei Luftabschluß in heißem flüssigem Harz gelöst und die Lösung auf eine etwas über dem Erstarrungspunkt gelegene Temperatur abgekühlt, worauf man ihr unter Umrühren die übrigen Bestandteile (Paraffin, Rizinusöl, harzlöslicher Teerfarbstoff) zumengt. Endlich läßt man das Ganze erstarren. Es resultiert eine feste, elastische, schneidbare Masse. K.

Schweizerisches Patent Nr. 53968. Arthur Thomas Collier in St. Albans (Großbritannien). Verfahren zur Herstellung eines biegsamen, leichten, aber starken, zugfesten und wasserdichten Materials. Nähfadenstücke werden mit einer teigförmigen Masse aus Paragummi und Schwefel innig gemischt, zu Gebrauchsgegenständen geformt und vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 636/1910. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren zur Herstellung von Ersatzstoffen für Oele, Kautschuk, Harze und ähnliche Substanzen. Trocknende Oele, insbesondere chinesisches Holzöl oder deren Fettsäuren oder deren Derivate werden mit Amidoderivaten aromatischer Kohlenwasserstoffe oder deren Derivaten und einem geeigneten Kondensationsmittel behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 4117/1911. William Charles Johnson in Birmingham. Masse zur Herstellung von Luftreifen. Man mischt Wolle, Hanf oder Flachs und Teer mit Drahtstückchen, einer gelatinösen Substanz und Harz, erhitzt das Gemisch und läßt es in Formen laufen. K.

Britisches Patent Nr. 8026/1911. Richard Deane Adler und John Gilles in London. Herstellung von Material für Luftreifen. Man behandelt Kameras oder dgl. mit einem Gemisch einer Guttaperchalösung und Mennige. K.

Britisches Patent Nr. 21567/1911. Frederick William Golby in London. Regenerierung von Altkautschuk. Man erhitzt den Altkautschuk in einer Lösung von kaustischem Alkali und Eisenoxydhydrat unter Druck und läßt dann einen elektrischen Strom abwechselnd in der einen und anderen Richtung hindurchgehen. K.

Französisches Patent Nr. 436720. Kurt Albert und Ludwig Behrend. Herstellung von Kondensationsprodukten aus Kasein, Phenolen und Formaldehyd. Man erhitzt eine konzentrierte alkalische Lösung von Kasein und Phenole mit Formaldehyd oder solchen entwickelnden Substanzen, womit man das erhaltene harzartige Produkt höher erhitzt. K.

Französisches Patent Nr. 436900. David Aitken Young und Joseph Minuto. Verfahren zur Herstellung unentzündbarer Films und Blätter. Man mazeriert zunächst Zelluloseazetat in einer wässerigen Lösung von Natriumbiborat, preßt sie leicht von der Flüssigkeit ab und trocknet sie. Hierauf löst man sie in einem Gemisch von Aethantetrachlorid, Alkohol und Petroleum. K.

Französisches Patent Nr. 437473. Snowdon & Co. Herstellung von Azetylzellulose. Man wäscht die Azetylzellulose nach ihrer Herstellung zunächst mit hinreichenden Mengen Wasser und sodann mit einer Borsäure- oder Boratlösung bis sie unentzündbar geworden ist. K.

Französisches Patent Nr. 437547. Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange. Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man läßt auf Divinyl oder Isopren oder ein Homologes oder Derivat der Beiden ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall oder eine Legierung, Mischung oder ein Amalgam dieser Metalle mit anderen Metallen einwirken. K.

Französisches Patent Nr. 437751. Max Henry de la Ramée. Verfahren zur Herstellung einer plastischen, als Zelluloidersatz verwendbaren Masse. Gelatine wird mit nichtammoniakalischem Wasser behandelt und mit Gerbsäure gemischt; Kasein oder dgl. wird mit einer ammoniakalischen Lösung behandelt und mit einer Kautschuklösung, sowie Schwefelkohlenstoff gemischt; endlich wird Kolophonium mit einer ammoniakalischen Lösung behandelt. Alle drei Produkte werden gemischt und mit Formaldehyd behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 438061. Eugène Vargyas. Kautschukersatz. Rohkautschuk wird mit Holz- und Ziegelmehl innig gemischt, geformt und dann vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1019776. Edward Foster in Auckland (Neu-Seeland). Masse zur Isolierung von Dampfkesseln und dgl. Die Masse besteht aus Natriumsilikat. Asbestbrei, Oel, Alkali und Wasser. K.

Amerikansches Patent Nr. 1020497. Albert H. Henderson in Baltimore. Künstliche Masse. Man erhält eine sehr feste, elastische und widerstandsfähige Masse, wenn man Rohhaut in einen schwammigen Zustand (mit Hilfe von Oel und Wasser) überführt und dann mit (vulkanisiertem) Kautschuk die Poren ausfüllt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1020594. Jonas W. Aylsworth in East Orange (New-Jersey). Verfahren zur Herstellung eines plastischen Phenolkondensationsproduktes. Man mischt ein Phenolformaldehydkondensationsprodukt und Phthalsäure oder deren Anhydrid und erhitzt. Das neue Produkt ist unschmelzbar, aber zwischen 240—350° F. plastisch. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1020679. Webster Barrow in Malden und Hector L. Moreau in Boston. Verfahren zur Herstellung von Kopieen gewisser Gegenstände aus festem Material. Man überzieht die zu kopierenden Gegenstände zunächst mit Paraffin, dann mit Wachs und schließlich mit Gips (Alabastergips). K.

Amerikanisches Patent Nr. 1020781. Edwin Taylor in Brooklyn. Tonerdehaltige Masse. Die Masse besteht aus einem Gemisch von Ton, Kokosnußfaser und vulkanisiertem Oel und soll für die verschiedensten Zwecke (als Ueberzug und Isoliermaterial) brauchbar sein. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1020801. Thomas Edward Conway in Galena (Kansas). Schutzmasse. Die zum Dichten von Rohren, Verbindungsstücken u. dgl. dienende Masse besteht aus Eisenoxyd (Eisensesquioxyd), Bleikarbonat, Zinkoxyd, Kupferoxyd und Pech. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1021660. Albert L. Clapp in Braintree (Massachusetts). Verfahren zur Herstellung von Lederkarton. Man überzieht Zellulosefasern mit einer wasserdichten (Fett-) Schicht und mischt sie alsdann mit Lederfasern. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1022014. Meyer Wildermann in Ealing (London). Verfahren zur Herstellung von gegen Chlor beständigem Ebonit. (25%) Schwefel und (55%) Kautschuk und ein inerter Stoff wie Graphit werden gemischt und das Gemisch wird vulkanisiert K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Der amerikanische Harz- und Terpentinölmarkt. (Bericht des k. und k. Vizekonsulates in Savannah.) Dieselben Umstände, welche eine so große Ernte in Baumwolle hervorgebracht haben, sind auch verantwortlich für den Ertrag an Harz und Terpentinöl, worin das Jahr 1911 die zweitgrößte Ernte ergeben hat, die je produziert wurde. Dabei ist noch besonders zu bemerken, daß die Preise relativ sehr hoch blieben, so daß die Produzenten von Harz und Terpentinöl viel besser abgeschnitten haben wie die Baumwollpflanzer. Allerdings hat der Umfang der Ernte einen wesentlichen Preissturz, besonders für Terpentinöl, zur Folge gehabt, doch da die Preise nichtsdestoweniger auf einer höheren Stufe wie in den Vorjahren gehalten wurden, kann der Produzent auf ein sehr lukratives Jahr zurückschauen, Der Durchschnittspreis für Terpentinöl stellte sich auf 28,20 Doll. pro Faß in 1911 gegen 30,52 Doll. in 1910, 20,66 Doll, in 1909 und 18,78 Doll. in 1908, während Harz im Durchschnitt in 1911 10,47 Doll. brachte gegen 8,30 Doll. in 1910, 5,84 Doll. in 1909 und 5,26 Doll. in 1908. Aus diesen Zahlen ersieht man, daß Terpentinöl im Durchschnitt viel mehr am Preissturz beteiligt war wie Harz, indessen ist der amerikanische Produzent doch reichlich auf seine Kosten gekommen, denn die Durchschnittspreise für Harz machen bei weitem wieder gut, was vielleicht an Terpentinöl verloren ist. Und selbst die Terpentinölpreise sind im Verhältnis zu früheren Jahren hoch zu nennen. Wenn der Produzent trotzdem nicht so glänzend abgeschnitten hat, dann ist es mehr Schuld der Art und Weise, in der der einzelne gewirtschaftet hat. Die Ernte ist eine sehr große zu nennen, denn für das Kalenderjahr 1911 sind allein nach Savannah za. 214000 Faß Terpentinöl und za. 664000 Faß Harz gekommen. Am 31. Dezember 1911 betrugen die Vorräte in Savannah noch 33966 Faß an Terpentinöl und 133757 Faß Harz. Verschifft wurden von Savannah aus seit dem 1. April 1911, dem Beginn der neuen Saison, 159472 Faß Terpentinöl und 524967 Faß Harz, woraus zu ersehen ist, daß sich die Nachfrage nach den Artikeln trotz der höheren Preise für Harz immer mehr ausbreitet. Der Harz- und Terpentinölmarkt liegt in den Händen eines Trusts, der American Naval Stores Co., und es dürfte bekannt sein, daß die Regierung der Vereinigten Staaten bereits verschiedene Male gegen diese Korporation vorgegangen ist. Gegenwärtig schwebt ein Prozeß vor dem Bundesobergerichte, zur definitiven Entscheidung, ob das von den unteren Instanzen gefällte Urteil, welches für zwei der Direktoren genannter Korporation Gefängnisstrafe vorsah, bestätigt werden soll. Eine Entscheidung dieser Sache dürfte in nicht zu langer Zeit bekannt werden. Während diese Angelegenheit der Entscheidung harrt, bemüht sich die Regierung aufs neue, gegen die Naval Stores Co. vorzugehen mit dem Bestreben, die Korporation aufzulösen, um so die Naval Stores-Industrie aus dem Banne des Trustes zu befreien. Die hohen Preise des Jahres 1911 werden jedenfalls zur Folge haben, daß die Ernte für 1912 sehr groß ausfallen wird, da die Produzenten genügend Mittel haben, um die Vorarbeiten dazu in großem Maßstabe auszuführen. Allerdings wird das Wetter einen sehr großen Einfluß auf den Ertrag haben und es scheint, daß die Industrie unter dem diesjährigen Winter nicht wenig zu leiden hat. Unter diesen Witterungsverhältnissen muß man zum mindesten mit einer sehr verspäteten Ernte rechnen und das wird natürlich auch nicht ohne Einfluß auf die Preise bleiben. Man sollte also auf alle Fälle auf hohe Preise für die ersten Monate des Jahres 1912 vorbereitet sein, wenn dann auch die späteren Monate einen Nachschlag zeigen können. Uebrigens ist die Situation eine derartige, daß die Preise, wie sie vor kurzen Jahren noch herrschten — viel niedriger wie die heutigen — kaum wiederkehren werden. Baissespekulationen könnten also, wenn zu weit getrieben, sehr verhängnisvoll werden. Bei dieser Gelegenheit soll auch noch eines künstlichen Harzes Erwähnung getan werden, welches in Quantitäten von za. 200 Faß pro Tag in diesem Staate fabriziert wird. Dieses Harz wird aus Baumstümpfen gewonnen, zusammen mit einem Kienöl, als Ersatz für reines Terpentinöl in den Handel kommt. Die Baumstümpfe — Kiefern — werden zermahlen und aus diesem Brei wird durch Destillation das Harz wie auch Kienöl gewonnen. Wie verlautet, hat man in verschiedenen Industriezweigen in Amerika sowohl als auch in Europa mit dem künstlichen Harze Versuche gemacht, indessen soll das Resultat nicht sehr befriedigend ausgefallen sein. Jedenfalls ist anzunehmen, daß solches Harz nicht denselben Gehalt hat an ätherischen Oelen wie das natürliche Harz und daß es aus diesem Grunde nur in beschränktem Maße und vielleicht nur als Beimischung mit natürlichem Harz Verwendung finden kann. Auf keinen Fall kann man erwarten, daß das künstliche Harz der amerikanischen Industrie in irgend welcher Weise schaden wird. Die Frachten nach Uebersee sind während des Jahres 1911 beständig gestiegen, so daß die Erhöhung zu Ende 1911 bereits volle 75 Prozent ausmachte. (Handels-Museum.)

Die Detarifierung von Rohazeton, Azetonöl und Holzteer-Kreosotöl soll Gegenstand einer Beratung und Beschlußfassung auf der nächsten Sitzung der ständigen Tarifkommission sein und wurden deshalb eisenbahnseitig von den Handelsvertretungen und aus den Interessentenkreisen Feststellungen und Gutachten darüber gesammelt, ob insbesondere ein allgemeines wirtschaftliches Bedürfnis neben vielen anderen Wünschen für die gewünschte Detarifierung vorliegt. Es ist dazu ein ziemlich reiches Material eingegangen, bei welchem auch noch andere Mitteilungen von allgemeinem Interesse in die Augen fallen. So schreibt eine Sprengstoff-Aktiengesellschaft u. a.: „Wir selbst haben für Rohazeton und Azatonöl kein direktes Interesse, wohl aber ein indirektes, indem wir wie schon erwähnt, das in den letzten Jahren recht teuer gewordene Reinazeton in größeren Mengen verwenden. Werden die zur Herstellung dieses Stoffes benötigten Rohmaterialien infolge der niedrigeren Fracht billiger, so wird damit auch die Möglichkeit einer Preisermäßigung für das fertige Fabrikat gegeben." Sehr ausführliche Erklärungen in ihrem Gutachten hat die Korporation der Kaufmannschaft zu Berlin gegeben, als die Kgl. Eisenbahndirektion Berlin sich an dieselbe wandte und ihr folgendes mit der Bitte um Aeußerung darüber mitteilte: Die chemische Fabrik Hoherlehme (Kr. Teltow) hat bei uns beantragt, Rohazeton und Azetonöl in den Spezialtarif I und Holzteer-Kreosotöl in Spezialtarif III zu versetzen. Sie beruft sich hierbei auf die bereits nach dem Spezialtarif I tarifierenden Güter Holzgeist und Holzessig, sowie auf das im Spezialtarif III befindliche Braunkohlenteer-Kreosotöl (Tarifstelle „Abfälle der Braunkohlenteer-Verarbeitung"). Die chemische Fabrik begründet ihren Antrag des Näheren wie folgt:

1. Rohazeton, Azetonöl und Holzteer-Kreosotöl sind sämtlich Produkte der Holzverkohlungs-Industrie. Die deutsche Holzverkohlungs-Industrie ist nicht in der Lage, den deutschen Konsum an vorstehenden Produkten für deren Rektifikationen zu befriedigen, um den deutschen Inlands- und Auslandsmarkt mit den entsprechenden Reinprodukten zu bedienen. Deshalb ist die deutsche Industrie auf den Import der Rohprodukte aus Oesterreich-Ungarn und Amerika angewiesen. Aus den monatlichen Nachweisen über den auswärtigen Handel Deutschlands (Oktoberheft 1911) geht hervor, daß an Rohazeton Pos. 349b in den Monaten

Januar/Oktober 1911 . . .	689 000 kg
Azetonöl Pos. 309 e . . .	87 300 „
Holzteer-Kreosotöl Pos. 378 .	25 100 „
Holzteeröl Pos. 352	281 100 „

eingeführt wurden.

Von einer Schädigung der deutschen Industrie kann somit keine Rede sein. Vielmehr wird durch die von uns beantragten Tarifmaßnahmen gerade die deutsche Industrie in die Lage versetzt, der Konkurrenz der Raffinerien anderer Staaten auf dem Weltmarkt erfolgreicher entgegenzutreten. Die Ausfuhr an reinem Azeton betrug denselben Nachweisen entsprechend

Pos. 350 b	372 200 kg
Azetonöl Pos. 309 e	64 600 „
Holzteer-Kreosotöl Pos. 378 .	40 100 „

2. Azeton, Azetonöl und Holzteer-Kreosotöl finden nach erfolgter Raffinerie und wiederholter Aufarbeitung in der chemischen Industrie mannigfache Verwendung. Azeton wird hauptsächlich zur Pulverfabrikation benötigt.

3. Der Handelswert pro 100 kg ab ungarischen Fabriken beträgt ca.

Mk. 70.—	für Rohazeton,
„ 50.—	„ Azetonöl,
„ 1.70	„ Holzteer-Kreosotöl.

4. Für den Import der Produkte aus Oesterreich-Ungarn und Bosnien kommen vorläufig folgende Stationen in Betracht: Uj Gradiska, Perecseny, Ufora, Anina und Resiczabanya; für Deutschland selbst: Neheim-Hüsten; für den Export der raffinierten Produkte Neheim-Hüsten, Königswusterhausen, Biebrich a. Rh.; Hannover und Konstanz-



Petershausen. Was die in Betracht kommenden Quantitäten betrifft, so dürfte die Produktion vorstehend genannter Werke

für Rohazeton . . . . . mit ca. 1800 tons
„ Azetonöl . . . . . . „ „ 140 „
„ Holz-Kreosotöl . . . „ „ 600 „

nicht zu hoch gegriffen sein.

5. Als Fabriken gleicher Art führen wir auf: Hartmann & Hauers, G. m. b. H., Hannover; Chem. Fabrik Ottmann, G. m. b. H., Zweigniederlassung Amöneburg, b. Biebrich a Rh.; Chem. Fabrik Bruchhausen, G. m. b. H., Bruchhausen (Kr. Arnsberg); Holzverkohlungs-Industrie Aktien-Ges., Konstanz.

6. Die übrigen bei der Holzverkohlung gleichzeitig gewonnenen Produkte wie Holzgeist, Holzessig, Holzkalk sind bereits in den Spezialtarif I und Holzteer in den Spezialtarif III einbezogen. Oesterreich-Ungarn gewährt für alle diese Produkte ausnahmslos Spezialtarife. Es dürfte somit kein Grund vorliegen, die angeführten 3 Produkte von der Begünstigung der übrigen auszuschließen.

Holzteer-Kreosotöl repräsentiert nichts anderes als destillierten Holzteer und ist dessen Bezug zwecks Aufarbeitung in Deutschland nur möglich, wenn dafür der Spezialtarif III zugebilligt wird, denn der Wert dieses Produktes beträgt nicht mal die Hälfte der Frachtkosten von Ungarn nach Deutschland. Nachdem in der Güterklassifikation Holzteer bereits dem Braunkohlenteer und dem Steinkohlenteer gleichgestellt, also im Spezialtarif III einbezogen ist, warum sollte dann zwischen Kreosotöl der Holzteerverarbeitung und dem Kreosotöl der Braunkohlenteerverarbeitung ein Unterschied gemacht werden? Braunkohlen entstammen ursprünglich auch dem Holz. Abfälle ihrer Verarbeitung und Abfälle der Holzverkohlung haben daher den gleichen Urstoff. Kreosotöl aus Braunkohlenteer und Kreosotöl aus Holzteer enthalten beide Kreosot und auch sonst ähnliche Bestandteile, welche die hervorragende Eigenschaft haben, Holz zu konservieren; dieser Hauptverwendung dienen beide. Der Absatz in diesen Abfallprodukten der Holzverkohlungen, die sich ja vorwiegend in Oesterreich-Ungarn befinden, reicht aber hierfür nicht aus, sodaß nichts anderes übrig bleibt, als den größten Teil dieser Abfälle der Holzverkohlung in Oesterreich-Ungarn unter Dampfkesseln zu verbrennen. Wir benötigen das Holzteer-Kreosotöl, um daraus reines Kreosot herzustellen. Die Verarbeitung des Braunkohlenteeröles zu diesem Zweck ist ausgeschlossen, da sein geringer Kreosotgehalt eine Rentabilität nicht ermöglicht.

7. Die Genehmigung der beantragten Tarifierung würde zur Folge haben, daß die Einfuhr österr.-ungar. Rohprodukte der Holzverkohlungs-Industrie und damit deren Aufarbeitung in Deutschland, sowie der Export der Reinprodukte nach außerdeutschen Ländern sich wesentlich erweitern könnte. Es handelt sich also, kurz gesagt, um die Kräftigung der deutschen und österr.-ungarischen Holzverkohlungs-Industrie auf dem Weltmarkte im Konkurrenzkampfe mit den Produkten amerikanischer Provenienz, bei der das holzreiche Oesterreich-Ungarn seinen Absatz der Rohprodukte nach Deutschland und letzteres seine Raffinerien und den Export besser beleben könnten. Den deutschen Staatsbahnen selbst würde ein doppelter Vorteil entstehen, erstens in der erweiterten Einfuhr der Rohprodukte und zweitens in der größeren Ausfuhr der Reinprodukte, und daß es sich um Massenartikel handelt, dürften die unter 4. vorstehend angegebenen Zahlen zur Genüge beweisen.

Die Korporation der Berliner Kaufmannschaft hat daraufhin zunächst bei den Interessenten Rückfrage gehalten und das Ergebnis derselben in folgendem Bescheide zusammengefaßt: Die deutsche Holzverkohlungsindustrie bildet ein Syndikat und hat sich mit dem in Oesterreich ebenfalls vorhandenen gleichartigen Syndikate zusammengeschlossen, so daß der deutsch-österreichische Markt in diesen Artikeln von den beiden Syndikaten beherrscht wird. Es liegt auf der Hand, daß die beiden Gruppen Angebot und Nachfrage entsprechend regeln und es läßt sich daher schwer entscheiden, ob die deutsche Holzkohlenindustrie in der Lage wäre, ihre Holzkohlenproduktion zu erhöhen. Dagegen dürften die übrigen Ausführungen der chemischen Fabrik Hoherlehme in oben angezogenem Schreiben ihre Richtigkeit haben. Sowohl Rohazeton und Azetonöl. als Holzteerkreosotöl sind in Deutschland sehr knapp und müssen in der Hauptsache vom Auslande bezogen werden, sodaß auch der Bezug von Reinazeton sehr schwierig und recht teuer geworden ist. Dieser Mangel an Reinazeton hat sich z. B. in der Pulverfabrikation sehr unangenehm bemerkbar gemacht. In Anbetracht dieser tatsächlichen Verhältnisse dürfte ein allgemeines wirtschaftliches Bedürfnis für die beantragte Frachtermäßigung als vorliegend zu erachten sein.

Badermann.

Die Ausfuhr der deutschen Linoleumindustrie bezifferte sich im Jahre 1911 auf 147972 dz im Werte von 11,29 Mill. Mark. Sie war unter dem außerordentlichen Niveau des Jahres 1910 etwas zurückgeblieben. Das laufende Jahr scheint aber nach dem bisherigen Ergebnis den Ausfall des vergangenen wieder wettmachen zu wollen. Es betrug nämlich die Ausfuhr in den ersten vier Monaten der nachstehenden Jahre:

	1907	1908	1909	1910	1911	1912
Menge in dz	48104	41983	43361	54162	51168	53713
Wert in 1000 Mk. . .	—	—	2981	3815	3782	4199

Das letzte Jahr hat mithin eine geringe Preissteigerung gebracht. Die Ausfuhr in den vier Monaten des Jahres 1910 und 1911 gliedert sich nach den einzelnen Positionen unter Ausschluß von Tapeten, Linkrusta usw. aus Linoleum, der Menge nach in Doppelzentnern, wie folgt:

	1911	1912
Fußbodenbelag in der Masse einfarbig, unbedruckt	16274	15250
bedruckt	4422	6949
mehrfarbig	28657	29581

Die Hauptabnehmer unserer Ausfuhr sind Großbritannien, die Niederlande und die Schweiz. Außer der nordamerikanischen Union kommen überhaupt nur europäische Länder als Absatzgebiete in Betracht. Den einheimischen Markt beherrscht die deutsche Linoleumindustrie vollständig.

Deutsche Kunstleder-Aktiengesellschaft Kötitz. Von der Firma Gebr. Arnhold (Dresden) werden nom. 1000000 Mk. auf den Inhaber lautende Aktien der Deutschen Kunstleder-Aktiengesellschaft in Kötitz bei Coswig in Sachsen, Nr. 1401 bis 2400, an der Börse zu Dresden zur Einführung gebracht. — Im laufenden Jahre ist die Aktiengesellschaft in allen Abteilungen gut beschäftigt und der Versand bisher ein höherer. Die Preise des hauptsächlichsten Rohproduktes, der baumwollenen Gewebe, sind niedriger als im Vorjahre, während andere Materialien, wie Alkohol, erheblich teurer geworden sind.

Meirowsky & Co., A.-G. in Porz a. Rh. Im Geschäftsbericht dieser (Isolierstoffe für Elektrotechnik usw. herstellenden) Gesellschaft heißt es unter anderem: Die Beschäftigung im zweiten Rechnungsjahre 1911 ist sehr rege gewesen; alle Abteilungen wiesen gesteigerte Umsätze auf. Daran sind die neuen, zum Teil unter Schutz stehenden Stoffe in hervorragendem Masse beteiligt. Dagegen waren die Aufträge infolge des scharfen Wettbewerbs nur durch erhebliche Preisnachlässe hereinzuholen. Die Voraussetzungen, unter denen die Vereinigung der Werkstätten in Köln-Ehrenfeld mit denen in Porz erfolgt ist, haben sich in vollem Masse erfüllt. Wir schlagen M. 187847 (im Vorjahr M. 138014) Abschreibungen vor. Die Geschäftsunkosten erforderten M. 225379 (M. 257251). Steuern M. 55153 (M. 11975). Wir schlagen folgende Verteilung des Gewinnes von M. 381932 (M. 418588) vor: Zur Rücklage M. 100000 (M. 50000), zum Unterstützungsbestand für Beamte und Arbeiter M. 10000 (M. 10000), 10% Dividende = M. 200000 (16% = M. 320000), Vergütung für den ersten Aufsichtsrat M. 22000 (0), Vortrag auf neue Rechnung M. 49932 (M. 38588). Die ersten vier Monate des neuen Geschäftsjahres sind günstig verlaufen; sie haben weitere Steigerung des Umsatzes gegenüber demjenigen in der entsprechenden Zeit des vorigen Jahres gebracht. Die vorliegenden Aufträge lassen befriedigende Beschäftigung der Werkstätten für Monate hinaus erwarten. In der am 7. Juni abgehaltenen ordentlichen Hauptversammlung, in welcher das gesamte Aktienkapital vertreten war, wurde beschlossen, den Reingewinn zu verteilen und die sofort zahlbare Dividende auf 10% festzusetzen.

Oesterreichische Aktiengesellschaft für Zelluloidfabrikation. Das gesellschaftliche Etablissement in Neurißhof bei Blumau hat die Fabrikation im vollen Umfang aufgenommen. Die Fabrik erzeugt Rohzelluloid aller Art in Platten, Stäben und Röhren in den verschiedenen Farben, Nuancen und Stärken. Dem Oberbeamten der Gesellschaft Herrn Arnold Golwig wurde die Prokura erteilt.

Newyork. Die beiden größten Gummiwerke der Welt, die Diamond Rubber Co. und die B. F. Goodrich Rubber Co. haben sich zu der Riesenfirma Diamond-Goodrich-Rubber Co. of Akron zusammengeschlossen. Der Sitz ist in Akron (Ohio). Das Aktienkapital der neuen Gesellschaft setzt sich zusammen aus 120 Millionen Dollars Stammaktien und 30 Millionen Dollars Vorzugsaktien. — Chef des wissenschaftlichen Laboratoriums ist der bekannte Gummichemiker Dr. David Spence. — Die Goodyear Tire and Rubber Co. beabsichtigt ihr Kapital von 6 auf 15 Mill. Dollars zu erhöhen.

Gesetze und Verordnungen.

Grundsätze für die Herstellung, Lagerung und fabrikatorische Verwendung von Schwefelkohlenstoff. Bei der Vorbereitung der Grundsätze für die Herstellung, Lagerung und fabrikmäßige Verwendung von Aethyläther (Schwefeläther) vom 24. März 1908 ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Schwefelkohlenstoffdämpfe gefährlicher als Aetherdämpfe seien und daß deshalb auch die Aufstellung ähnlicher Grundsätze für Schwefelkohlenstoffabriken geboten erscheine. Nun hat der k. pr. Minister für Handel und Gewerbe Grundsätze für die Herstellung, Lagerung und fabrikmäßige Verwendung von Schwefelkohlenstoff entwerfen lassen. Dieselben sind von der Königlichen Technischen Deputation für Gewerbe geprüft, mit Vertretern der Industrie besprochen und von der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie begutachtet worden. Der daraufhin in mehrfacher Hinsicht umgestaltete Entwurf ist durch Erlaß des Ministers den Regierungspräsidenten und dem Polizeipräsidenten von Berlin übersandt worden, um von den Gewerbeinspektoren als Anhalt bei ihren etwaigen Maßnahmen zur Durchführung der §§ 120a bis 120c der Gewerbeordnung benutzt zu werden. Die Gewerbeaufsichtsbeamten sind nicht unbedingt an den Wortlaut der Grundsätze gebunden, jedoch verpflichtet, unter Berücksichtigung derselben selbständig zu prüfen, welchen Anforderungen bei jedem ein-

zelnen Betrieb, in dem Schwefelkohlenstoff hergestellt, gelagert oder fabrikmäßig verwendet wird, mit Rücksicht auf die Sicherheit der Arbeiter und der Nachbarn genügt werden muß. Die Grundsätze sind als Anlage zu dem genannten Ministerialerlaß im Ministerialamtsblatt der Handel- und Gewerbeverwaltung abgedruckt und haben folgenden Wortlaut:

A. Herstellung. I. Allgemeine Grundsätze. 1. Fabriken, in denen Schwefelkohlenstoff hergestellt wird, müssen in sicherer Weise durch feste Umzäunung oder dergleichen gegen Unbefugte abgesperrt sein. Die zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff dienenden Gebäude müssen möglichst luftig gebaut und möglichst weit von allen Feuerstätten und feuergefährlichen Betrieben errichtet werden. Sie sollen von Nachbargrenzen, von öffentlichen Wegen, anderen Gebäuden der Fabrik und voneinander mindestens 15 m entfernt bleiben. Sie müssen einstöckig und ohne Keller gebaut sein. Liegt die Schwefelkohlenstoffabrik auf einem schon bebauten Fabrikgrundstück, so kann von einer Umzäunung Abstand genommen werden, wenn die gesamte Fabrik in sicherer Weise gegen das Betreten durch Unbefugte geschützt ist. 2. Durch Anschlag an dem Eingangstore des Zaunes der Schwefelkohlenstoffabrik und an den Türen der Fabrikgebäude ist das Verwenden von offenem Lichte, das Tabakrauchen und das Einbringen von Zündmaterialien zu verbieten. Auch das Betreten der Arbeitsräume mit Sicherheitslampen nach Davyschem Prinzip ist zu verbieten. 3. Alle zur Herstellung und Lagerung von Schwefelkohlenstoff dienenden Baulichkeiten sind mit Blitzschutzvorrichtungen zu versehen, welche mindestens dem Abschnitt B der mit Erlaß vom 13. November 1906 (HMBl. S. 378) mitgeteilten „Anleitung zu Vorschriften über Blitzschutz-Vorrichtungen für Pulver- und Sprengstoffabriken sowie für Pulver- und Sprengstoffmagazine" genügen müssen. Besondere Aufmerksamkeit ist den Erdleitungen der Blitzableiter zuzuwenden. Die Blitzableiter sind in ordnungsmäßigem Zustande zu erhalten und jährlich mindestens einmal durch Sachverständige zu prüfen. Die übrigen Baulichkeiten müssen Blitzschutzvorrichtungen erhalten, die mindestens den „Leitsätzen über den Schutz der Gebäude gegen Blitz" vom 23. April 1901, aufgestellt vom Elektotechnischen Verein und dem Verbande Deutscher Elektrotechniker (Elektrotechnische Zeitschrift Nr. 18 und 37) entsprechen. 4. Der Fußboden aller Räume, in denen sich flüssiger Schwefelkohlenstoff befindet, ist aus undurchlässigem Material herzustellen und mit einem genügend großen Gefälle nach einer oder mehreren Sammelgruben zu versehen. Diese Räume sind gut zu lüften, so daß sich kein Gemenge von Schwefelkohlenstoff-Dampf und Luft ansammeln kann. Die Sammelgruben müssen so groß sein, daß sie den in dem Raume vorhandenen Schwefelkohlenstoff aufnehmen können und so viel Wasser enthalten, daß dieses den etwa einlaufenden Schwefelkohlenstoff genügend bedeckt. Die Ableitung des in den Apparaten befindlichen Schwefelkohlenstoffs in die Sammelgruben muß jederzeit durch geschlossene Leitungen möglich sein. Liegen Gefäße mit Schwefelkohlenstoff nicht in Räumen, sondern im Freien, so ist ebenfalls Vorkehrung zu treffen, daß ausfließender Schwefelkohlenstoff unter Wasser aufgefangen wird. 5. In jedem der Herstellung von Schwefelkohlenstoff dienenden Raume müssen Zapfnäpfe einer Wasserleitung mit Löscheinrichtungen vorhanden sein. Zum Löschen von Flammen sind zweckmäßig Sand, nasse Säcke oder Decken zu verwenden. 6. Apparate, Rohrleitungen und Sammelgefäße sind dauernd in so dichtem Zustande zu erhalten, daß weder Dämpfe noch Flüssigkeit unbeabsichtigt entweichen können. 7. Alle Behälter mit Schwefelkohlenstoff sind so aufzustellen, daß sie der Besichtigung gut zugänglich sind, und so sauber zu halten, daß Undichtigkeiten leicht entdeckt werden können. Der Stand des Schwefelkohlenstoffs in den Behältern muß stets zu erkennen sein. Werden Flüssigkeitsstandgläser benutzt, so müssen doppelte Gläser angewendet werden, so daß beim Zerspringen des inneren Glases der Schwefelkohlenstoff nicht auslaufen kann. Die Standgläser sind gegen Stoß von außen zu schützen. 8. Alle bei der Herstellung und dem Abfüllen von Schwefelkohlenstoff benutzten Apparate und Gefäße, die ganz oder teilweise aus Metall bestehen, auch Trichter oder Abfüllrohre, müssen sicher, d. h. den Vorschriften des Verbandes Deutscher Elektrotechniker entsprechend, geerdet sein. Die Unterbringung geerdeter Teile durch isolierende Teile ist unzulässig. 9. Zum Erkennen etwaiger Verstopfungen sind geeignete Vorrichtungen, z. B. Zugmesser, in die Leitungen für die Schwefelkohlenstoffdämpfe einzuschalten. 10. Der in der Fabrik gewonnene Schwefelkohlenstoff ist stets unter Wasser oder unter einem Gase aufzufangen, das die Entzündung verhindert und mit Schwefelkohlenstoff keine Verbindung eingeht. 11. Der Transport des Schwefelkohlenstoffs innerhalb der Fabrik hat in geschlossenen Leitungen durch Druck von Wasser oder einem indifferenten Gase oder durch natürliches Gefälle zu erfolgen. Der Transport durch Luftdruck ist unzulässig. 12. Zu Reinigungsarbeiten, bei denen die Gefahr einer Entzündung von Schwefelkohlenstoff durch Funken vorliegt, dürfen keine Werkzeuge aus Stahl oder Eisen verwendet werden. 13. Während des Betriebes der Fabrik dürfen Ausbesserungs- und Reinigungsarbeiten an den Retorten, der Kondensation und den Destillierapparaten nur unter Aufsicht des Meisters oder Betriebsleiters ausgeführt werden. 14. Wenn größere Mengen von Schwefelkohlenstoff ausgelaufen sind, ist dem Betriebsleiter oder dem Aufseher sofort Meldung zu erstatten. Die zur Beseitigung des Schwefelkohlenstoffs nötigen Aufräumungsarbeiten sind von mindestens zwei Arbeitern, welche sich gegenseitig an kurzen Zwischenräumen ablösen, unter Benutzung von Rauchhelmen auszuführen. Der abgelöste Mann hat sich, solange er abgelöst ist, vor dem Arbeitsraum im Freien aufzuhalten und den anderen im Auge zu behalten. 15. Es dürfen nur männliche über 18 Jahre alte Arbeiter beschäftigt werden. 16. Es muß dafür gesorgt werden, daß während des Betriebes auch in der Nacht immer mindestens zwei Personen in der Fabrik anwesend sind.

II. Vorschriften für die zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff dienenden Gebäude mit Ausnahme des Retortenhauses. 17. Gebäude, welche zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff dienen — mit Ausnahme des Retortenhauses — müssen eine leichte, nicht brennbare Bedachung haben und kräftig durch Fenster und Dachreiter gelüftet werden. 18. Sie müssen an entgegengesetzter Seite eine genügend große Anzahl ins Freie führender Ausgänge erhalten. 19. Die Fensterfläche muß in diesen Gebäuden mindestens $^1/_6$ der Fußbodenfläche betragen. Die Fenster müssen sich in diesem Umfang öffnen lassen. 20. Die Türen müssen nach außen aufschlagen. 21. Möglichst dicht über dem Fußboden sind an einander entgegengesetzten Stellen ausreichende Lüftungsöffnungen anzubringen. 22. Direkte Feuerungen dürfen in diesen Gebäuden nicht vorhanden sein; ihre Heizung darf nur durch heißes Wasser oder durch Dampf von nicht über 100° C. bewirkt werden. Die Heizrohre sind so anzuordnen, daß auf sie kein Schwefelkohlenstoff auftropfen oder aufspritzen kann. 23. Ihre Beleuchtung muß durch elektrische Glühlampen erfolgen; sie muß unbeweglich und so verlegt sein, daß jede schädliche Erwärmung und jede Funkenerzeugung ausgeschlossen ist. Die Glühkörper müssen eine gasdichte doppelte Birne und einen Drahtschutzkorb haben. Die Vorrichtungen zum Ein- und Ausschalten müssen sich ausschließlich außerhalb der Arbeitsräume befinden. Die elektrischen Anlagen müssen dauernd überwacht werden. 24. Einrichtungen, welche zu elektrischen Funken Veranlassung geben könnten, auch schnellaufende Antriebsriemen, sind in diesen Gebäuden zu vermeiden.

III. Grundsätze für das Retorten- und das Kondensationshaus. 25. Das Retortenhaus und der Feuerungsraum für die Retorten müssen von dem Kondensationshause durch dichte feuersichere Wände getrennt sein. In der Trennungswand dürfen nur die für die Rohgleitungen notwendigen Oeffnungen vorhanden sein. Diese Leitungen müssen möglichst dicht durch die Mauern geführt werden. Das Retortenhaus muß kräftig durch Fenster und Dachreiter gelüftet werden. 26. Die Beschickung der Retorten muß so eingerichtet sein, daß ein Entweichen von Gasen beim Nachfüllen ausgeschlossen ist. Beim Reinigen der Retorten ist dafür zu sorgen, daß die Arbeiter nicht durch entstehende Gase geschädigt werden. 27. Treten Verstopfungen auf, so ist die Weiterbeschickung sofort zu unterbrechen. 28. In der kalten Jahreszeit ist ein Einfrieren des zur Kondensation notwendigen Wassers zu verhüten.

IV. Behandlung der Abgase aus der Kondensation 30. Die aus der Kondensation abgeleiteten Gase sind durch Berieselung oder durch andere geeignete Mittel (z. B. durch Verbrennung) von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff soweit zu befreien, daß sie keine Belästigungen mehr verursachen können. Wenn die Gase verbrannt werden, sind vor ihrem Eintritt in die Feuerung zuverlässige Vorrichtungen zur Verhütung des Zurückschlagens von Flammen anzubringen. Die Verbrennungsgase sind in einen Schornstein zu leiten, dessen Höhe je nach der Lage der Fabrik vorgeschrieben werden muß; sie dürfen vor ihrem Eintritt in den Schornstein nicht mehr Säure enthalten, als 1 g SO_3 im Kubikmeter entspricht. Stellt sich heraus, daß die Abgase mehr Säure enthalten, so sind sie nach ihrem Austritt aus dem Verbrennungsofen noch durch Kalkmilch zu leiten. Vor dem Eintritt der Gase in den Schornstein ist eine Einrichtung zur Entnahme der Gase anzubringen. 31. Der Säuregehalt ist mindestens wöchentlich einmal durch einen Angestellten der Fabrik zu ermitteln. Das Ergebnis ist in ein besonderes Buch einzutragen, welches dem zuständigen Gewerbeaufsichtsbeamten auf Wunsch auf dem Fabrikgrundstück vorzulegen ist. Auf dessen Verlangen hat die Fabrikleitung eine Untersuchung der Gase durch einen vereidigten Chemiker zu veranlassen und die zur Untersuchung notwendigen Hilfsmittel bereitzustellen.

V. Grundsätze für die Rektifikation. 32. Außerhalb der Rektifikation sind in die Dampfzuleitung ein Reduzierventil und ein Sicherheitsventil einzuschalten, welche verhindern, daß der Dampf in den Dampfleitungen des Rektifikationsgebäudes mehr als zwei Atmosphären Ueberdruck erreicht. 33. Sicherheitsventile der Rektifikatoren dürfen nicht in den Arbeitsraum, sondern müssen ins Freie ausblasen. Das Ausblaserohr ist mit einer Einrichtung zu versehen, welche bei einer Entzündung der Schwefelkohlenstoffdämpfe an der Luft ein Zurückschlagen der Flamme verhindert. 34. Das Oeffnen der Rektifikatoren darf erst erfolgen, nachdem sie durch Dampf solange ausgekocht sind, bis kein Schwefelkohlenstoff mehr entweicht. 35. Gase, welche sich in der Rektifikation nicht verdichten, sind nach den Vorschriften unter Nummer 30 zu behandeln. 36. Der fertig rektifizierte Schwefelkohlenstoff ist sofort nach Fertigstellung durch geschlossene Leitungen in die Lagergefäße des Lagerhofs zu befördern. In den Arbeitsräumen darf fertiger Schwefelkohlenstoff nicht gelagert werden. 37. Das Abziehen des Schwefelkohlenstoffs in Versandgefäße darf nur auf dem unter Nummer 54 geforderten Verladeplatz erfolgen,

VI. Behandlung der festen Rückstände und Abwässer. 38. Die festen schwefelhaltigen Rückstände sind sofort in dicht gemauerten, gut abgedeckten Gruben oder anderen fest verschlossenen Sammelbehältern unterzubringen und, soweit sie nich



wieder in der Fabrikation Verwendung finden, zu verbrennen. Die Verbrennungsgase sind dem Fabrikschornsteine zuzuführen. Rückstände, welche noch Schwefel oder wasserlösliche Schwefelverbindungen enthalten, dürfen nicht vergraben werden. Die Verunreinigung von Wasserläufen durch die Rückstände ist unzulässig. 39. Flüssige unreine Abgänge, wie Rückstände aus den Transportgefäßen, Absorptionsflüssigkeiten, dürfen nicht auf dem Fabrikgrundstücke versickern und dürfen erst nach sorgfältiger mechanischer und, wenn nötig, auch chemischer Reinigung in Gewässer abgeleitet werden. Die Gewässer dürfen, wenn sie das Grundstück verlassen, keine Schwefelverbindungen mehr enthalten. Vor dem Einlauf in Gewässer sind in den Abflußleitungen Revisionsschächte anzulegen. Schwefelkohlenstoffhaltige Abwässer dürfen auch nicht in die Kanalisationsleitungen abgeführt werden.

B. Lagerung. 47. Die Lagerung von Schwefelkohlenstoff darf nur auf einem bestimmten Platze erfolgen, welcher von Feuerungen, offenen Flammen, Wohngebäuden und Nachbargrenzen mindestens 15 m entfernt ist und nur zur Lagerung von Schwefelkohlenstoff benutzt wird. Auf diesem Lagerhofe sind die Lagergefäße entweder ganz unter Wasser aufzubewahren, oder es muß dafür Sorge getragen werden, daß der Schwefelkohlenstoff bei Undichtigkeiten der Lagergefäße nicht aus dem Lagerhof ausfließen und nicht versickern kann, sondern in Gruben abläuft, welche so groß sind, daß sie den gesamten Vorrat von Schwefelkohlenstoff aufnehmen können, und welche soviel Wasser enthalten, daß dieses den etwa einlaufenden Schwefelkohlenstoff genügend bedeckt. Es ist Sorge dafür zu tragen, daß das Wasser nicht gefriert. Wird auf dem Lagerhof in Gebäuden gelagert, so müssen die Lagergebäude massive Umfassungswände, leichte Bedachung, reichliche Beleuchtung durch Tageslicht und gute Ventilation erhalten und zwei getrennte, nach entgegengesetzten Seiten gelegene, von innen leicht zu öffnende Ausgänge haben. Lagergebäude müssen von allen Baulichkeiten mindestens 15 m entfernt sein. 48. Einrichtungen zur künstlichen Beleuchtung und Heizung müssen den Vorschriften unter Nummer 22 und 23 entsprechen. 49. Die Lagergefäße und die Gefäße zum Transport von Schwefelkohlenstoff müssen den Vorschriften der Eisenbahnverkehrsordnung entsprechen.[1]) Die Behälter sind höchstens bis zu $^9/_{10}$ ihres Inhalts (bei 15° Celsius) zu füllen, stets gut geschlossen zu halten und vor Sonne zu schützen. Der Transport der Behälter hat in möglichst vorsichtiger Weise zu geschehen. Die Transportgefäße müssen außen mit einer deutlichen Kennzeichnung ihres Inhalts und mit einem umlaufenden mindestens 10 cm breiten bellroten Streifen versehen sein, der in dauerhafter Lack- oder Oelfarbe auf dem nicht die Abfüllöffnung enthaltenden Teile des Faßmantels dicht neben einem der Rollreifen anzubringen und dauernd deutlich erkennbar zu halten ist. 50. In allen Lagergefäßen muß der Schwefelkohlenstoff unter Wasser oder indifferenten Gasen liegen. 51. Lagergefäße, die mehr als 500 kg fassen können, müssen mit einer Vorrichtung versehen sein, welche bei einem etwaigen, durch Erwärmung von außen entstehenden Drucke den Schwefelkohlendämpfen Abzug ins Freie gewährt. Die Abzugsröhren müssen mit einer Vorrichtung versehen sein, welche verhütet, daß bei einer Entzündung von Schwefelkohlendämpfen Flammen in die Lagergefäße zurückschlagen. 52. Alle Lagergefäße müssen mit einer Vorrichtung zum Erkennen des Flüssigkeitsstandes versehen sein. Sind diese Vorrichtungen Flüssigkeitsstandgläser, so müssen sie den Vorschriften der Nr. 7 entsprechen. 53. Alle Behälter zum Aufbewahren und zum Transport von Schwefelkohlenstoff sind vor der Einwirkung der Sonnenstrahlen zu schützen. 54. Die zum sofortigen Verladen bestimmten Gefäße sind bis zur Verladung auf einem hierfür bestimmten Platze zu lagern, daß bei einem Undichtwerden der Gefäße ein Versickern der Flüssigkeit in den Fußboden und ein Austreten über den Platz hinaus ausgeschlossen ist. Dieser Verladeplatz muß mindestens 15 m von allen Feuerungen, offenen Flammen, Wohngebäuden und Nachbargrenzen entfernt sein. 55. Vor dem Füllen von leeren Lagergefäßen mit Schwefelkohlenstoff ist die Luft aus den Gefäßen durch Wasser oder durch Gase zu vertreiben, die eine Entzündung verhindern und mit Schwefelkohlenstoff keine gefährliche Verbindung eingehen. 56. Das Entleeren der Lagergefäße durch Drücken mit Luft ist unzulässig. Das Abfüllen darf nicht in geschlossenen Räumen, sondern nur auf einem den Vorschriften unter Nummer 54 entsprechenden Platze und nur bei Tageslicht vorgenommen werden. Die Abfüllvorrichtungen sind mit dichtschließenden Hähnen auszurüsten, an denen zu erkennen ist, ob sie offen oder geschlossen sind. Alle Apparate, die ganz oder teilweise aus Metall bestehen, auch Trichter, sind sicher, d. h. den Vorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker entsprechend, zu erden. Die Unterbrechung der geerdeten Metallrohre durch Gummi- oder Hanfschläuche ist unzulässig. 57. Lagerhof und Lagergebäude müssen mit Blitzschutzvorrichtungen nach Nummer 3 Absatz 1 versehen sein. Von einer Blitzschutzvorrichtung kann Abstand genommen werden, wenn im Freien gelagert wird und die Lagergefäße ganz unter Wasser liegen. 58. Die Lagerung von Schwefelkohlenstoff außerhalb von Fabriken, z. B. auf dem Lande oder in Handlungen, hat nach den Bestimmungen zu erfolgen, die in der Polizeiverordnung, betreffend den Verkehr mit Mineralölen, für Oele der Klasse I gegeben sind. Hierbei ist zu beachten, daß das Umfüllen von einem Gefäß in das andere auch nicht unter Benutzung von Sicherheitslampen nach Davyschem System erfolgen darf, und daß der Schwefelkohlenstoff auch bei kleinen Mengen in den Lagergefäßen stets unter Wasser zu halten ist. Alle Behälter mit Schwefelkohlenstoff müssen eine deutliche Bezeichnung ihres Inhalts und die leicht lesbare und nicht verwischbare Aufschrift „Feuergefährlich" tragen.

C. Fabrikatorische Verwendung. 59. In Betrieben, in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, ist besonderer Wert auf möglichst große Zufuhr frischer Luft zu legen. In geschlossenen Räumen ist reichliche Lüftung durch Fenster, Türen, Dachreiter oder Luftöffnungen über dem Fußboden erforderlich. Wenn es sich jedoch ermöglichen läßt, ist es wünschenswert, die Fabrikation in offenen Schuppen ohne Türen und Fenster und mit nur leichter Bedachung vorzunehmen. 60. Liegen die Räume, in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, innerhalb von Fabrikgebäuden, so sind die Schwefelkohlenstoffbetriebe möglichst in das Erdgeschoß zu verlegen. Die Ausgänge aus diesen Arbeitsräumen müssen möglichst ins Freie führen. Ist die Unterbringung dieser Betriebe im Erdgeschoß nicht möglich, so sind sie im obersten Geschoß des Gebäudes unterzubringen. Die Ausgänge müssen dann entweder nach Galerien, die im Freien gelegen und mit den Treppen unmittelbar verbunden sind, oder in massive Treppenhäuser führen, welche mit Wohnräumen und möglichst auch mit anderen Betrieben nicht in Verbindung stehen. 61. Diejenigen Arbeitsräume, in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, müssen von allen Räumen, die mit Feuerungen und offenen Flammen versehen sind, oder in denen elektrische Funken entstehen können, sowie von feuergefährlichen Betrieben durch dichte feuersichere Wände ohne Oeffnungen abgetrennt sein. Müssen durch diese Wände Transmissionswellen hindurchgeführt werden, so sind diese an den Durchdringungsstellen gut abzudichten. Alle in den Betriebsräumen befindlichen Transmissionswellenlager und Maschinenteile, die sich bei mangelhafter Schmierung gefährlich erwärmen können, sind dauernd gut geschmiert zu erhalten. 62. Die Bestimmungen unter Nr. 2, 4 bis 12, 14 bis 16, 18 bis 24, 34 bis 37 und 39 bis 58 finden auf gewerbliche Anlagen, welche Schwefelkohlenstoff fabrikatorisch verwenden, sinngemäße Anwendung, die Bestimmungen unter Nummer 1 jedoch nur, wenn es sich um Betriebe handelt, welche große Mengen von Schwefelkohlenstoff verwenden, und wenn die Verwendung in besonderen Gebäuden erfolgt. Welche der Bestimmungen über „Blitzschutz" (Nr. 3) zu verlangen sein werden, wird sich nach der Art Betriebes richten müssen. Eine ärztliche Untersuchung der Schwefelkohlenstoff-Arbeiter ist in den nach § 16 der Gewerb.-O. genehmigungspflichtigen Anlagen durch die Genehmigungsurkunde zu fordern. 63. Der Schwefelkohlenstoff ist, wo dies möglich ist, nur in geschlossenen Apparaten zu verarbeiten und nur durch geschlossene Leitungen in diese einzufüllen. Alle Vorratsgefäße müssen außerhalb der Arbeitsräume, möglichst im Freien, aufgestellt werden. Bei der Aufstellung sind die Bestimmungen unter Nummer 4 letzter Absatz zu beachten. Die Bestimmungen unter Nummer 4 gelten nicht für Betriebe, in welchem der Schwefelkohlenstoff durch geschlossene Leitungen in Apparate eingeführt wird, in denen er einer Behandlung unterworfen wird, die ihm seine gefährlichen Eigenschaften nimmt. 64. Die Räume, in denen mit Schwefelkohlenstoff gearbeitet wird, müssen, wenn die natürliche Lüftung nicht genügt, durch mechanische Ventilationsvorrichtungen wirksam entlüftet werden. Ebenso müssen beim Ausfüllen aus Apparaten oder bei der Weiterverarbeitung von Fabrikationsprodukten etwa noch entweichende schädliche Gase durch solche Ventilationseinrichtungen wirksam abgesaugt werden. 65. Abgase dürfen nicht in die Arbeitsräume dringen. Sie sind vielmehr durch Kondensation oder Absorption oder Verbrennung unschädlich zu machen. Die dazu nötigen Vorrichtungen sind nicht in den Arbeitsräumen, sondern möglichst im Freien aufzustellen. 66. Für diejenigen Anlagen, in denen Schwefelkohlenstoff zur Vulkanisierung von Gummiwaren verwendet wird, gelten außerdem die Bestimmungen der Bekanntmachung des Reichskanzlers, betreffend die Einrichtung und den Betrieb gewerblicher Anlagen zur Vulkanisierung von Gummiwaren, vom 1. März 1902 (RGBl. S. 59).

[1]) In Betracht kommen gegenwärtig folgende Vorschriften. Zur Verpackung sind starke, dichte, sicher verschlossene Gefäße aus Glas, Ton (Steinzeug oder dergleichen) oder Metalle zu verwenden. Gefäße aus Glas oder Ton sowie Blechgefäße sind einzeln oder zu mehreren unter Verwendung geeigneter Verpackungsstoffe in starke Uebergefäße (Weiden- und Metallkörbe, Kübel und Kisten) fest einzusetzen; Uebergefäße (ausgenommen Kisten) müssen mit guten Handhaben versehen sein. Offene Uebergefäße müssen eine Schutzdecke haben, die wenn sie aus Stroh, Rohr, Schilf oder ähnlichen leicht brennbaren Stoffen besteht, mit Lehm- oder Kalkmilch oder dergleichen unter Zusatz von Wasserglas getränkt ist. Blech- oder andere Metallgefäße dürfen nur bis zu neun Zehntel (bei 15 Grad) gefüllt werden. Jedes Versandstück muß auf rotem Grunde die deutliche, gedruckte Aufschrift „Feuergefährlich" tragen. Körbe und Kübel mit Glasballons müssen ferner mit der deutlichen Aufschrift „Vorsichtig tragen" versehen sein. Sie dürfen nicht auf Karren gefahren, auch nicht auf der Schulter oder dem Rücken getragen werden.

Personalnotizen.

Dr. Friedrich Lehner in Zürich ist in seinem Sommersitz in Meilen am schönen Züricher See am 11. Juni nach einer langen Krankheit sanft entschlafen. Der Name dieses Mannes wird für alle Zeiten in der Geschichte der Erfindungen einen bedeutenden und ehrenden Platz einnehmen, denn unter den vielen, die nach demselben Ziel strebten, waren er und der bekannte französische Graf Chardonnet zu jener Zeit die einzigen, die den Gedanken, Seide auf künstlichem Wege herzustellen, praktisch zu verwerten vermochten. Von Beruf Chemiker in Augsburg ergab sich Dr. Lehner mit eiserner Energie dem hohen, sich selbst gesteckten Ziel; kein Mißerfolg, keine Enttäuschung, an denen es ihm anfänglich nicht fehlte, konnten ihn dabei schrecken, bis er es dann im Jahre 1896 wagen konnte, mit einigen Freunden eine kleine Versuchsfabrik in Glattbrugg, in der Nähe Zürichs, zu errichten. — War das hier erzielte Produkt anfänglich auch noch mit Mängeln behaftet, so ließ sich doch damals schon erkennen, daß hier etwas ganz Großes im Werden begriffen sei. Eine gleichzeitig von einer anderen Gruppe ins Leben gerufene Gesellschaft, künstliche Seide nach dem System des schon genannten französischen Grafen Chardonnet herzustellen, hatte ebenfalls in der Nähe von Zürich, in dem Orte Spreitenbach, eine Fabrik errichtet, und wenn auch auf etwas anderem Wege, gelang es auch dieser, ein brauchbares Fabrikat herzustellen, und schon gewann es den Anschein, als wollten die beiden Gesellschaften sich als feindliche Brüder gegenüber stehen, worunter das junge Kunstprodukt natürlich zu leiden gehabt hätte. Es fand sich jedoch eine Gesellschaft, welche die beiden Unternehmungen in eine einzige unter dem Namen der „Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G. Frankfurt a. M." vereinigte, zu deren technischen Leiter Dr. Friedrich Lehner berufen wurde. Seiner rastlosen Tätigkeit ist es auch mit zu verdanken, wenn die Gesellschaft vom ersten Jahre an geradezu beispiellos emporblühte bis zu dem Augenblick, wo Faktoren eintraten, die außerhalb der Möglichkeit lagen, dieselben selbst mit aller Intelligenz, mit allem Fleiß und aller Arbeit zu überwinden. Mußte Dr. Lehner somit auch wehmütigen Herzens darauf verzichten, das von ihm erfundene Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide weiter zu vervollkommnen, so war er darum doch nicht der Mann, sich enttäuscht von weiterem Schaffen zurückzuziehen und mit Begeisterung griff er es auf, an einem neuen Verfahren mitzuarbeiten, zu dessen Aufnahme sich die Vereinigten Kunstseide-Fabriken aus bekannten Gründen gezwungen sahen. — Zu seinem Schmerze setzte aber sein verminderte körperliches Wohlbefinden bald darauf seiner direkten Mitarbeit ein Ziel und Dr. Lehner sah sich im Jahre 1911 gezwungen, den Aufsichtsrat zu bitten, ihn seines Postens als technischer Leiter der Vereinigten Kunstseide-Fabriken zu entheben. In Anerkennung seiner treuen, langjährigen Arbeit in der Gesellschaft wie seiner großen Verdienste um dieselbe und um sich den bewährten Rat dieses Mannes zu erhalten, schlug dieser der Generalversammlung nun vor, Dr. Lehner als Mitglied in den Aufsichtsrat zu wählen, welchem Vorschlag die Generalversammlung auch einstimmig Folge gab. So suchte seither Dr. Lehner in dieser Stellung seinem Lebenswerk immer noch mit Rat und Tat beizustehen, bis der Tod ihn abberief. Das Werk, das seinem Erfindergeist die Existenz verdankt, wird das Denkmal bilden, das diesem Manne, der bei dem Hohen, das er geleistet, doch allezeit bescheiden in der Stille zu wirken sich bemühte, gebührt.

Dr. Hermann Graf Luxburg, Geschäftsführer der Internationalen Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin, ist am 26. Mai ds. Js. verstorben.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8 l. L. 30438. Verfahren, um Schichten, Massen oder Fäden aus ungereinigter oder gereinigter Viskose (Zellulosexanthogenat) weich, geschmeidig und elastisch zu machen. — Dr. Leon Lilienfeld in Wien. — 17. VI. 10.

12 o. G. 35767. Verfahren zur Ueberführung des aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammenden Rohbutadiens in eine zur Polymerisierung geeignete Form. — Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich. — 28. XII. 11.

39 b. St. 15851. Verfahren zur Herstellung plastischer oder elastischer Massen. (Zus. zu Anm. St. 15105). — Julius Stockhausen in Crefeld. — 22. XII. 10.

75 c. E. 17606. Verfahren zum Vorbereiten von Gelatinegegenständen für die Versilberung — Koch & Liebmann in Offenbach a/M. — 16. XII. 11.

75 c. Sch. 40026. Verfahren zur Mattierung von Lack- und sonstigen mittels Anstrichmassen erzeugten Ueberzügen auf Gegenständen und Stoffen aller Art. — Gustav Schmidt in Dresden. — 2. I. 12.

28 a. W. 36065. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Chromsohlleder durch Erwärmen mit Fetten. — A. Wigand in Kaatsheuvel, Holl. — 15. XI. 10.

29 b. B. 63482. Verfahren zur Darstellung von gefärbten Zellulosefettsäure-Estern. — B. Borzykowski in Charlottenburg. — 12. VI. 11.

29 b. V. 10332. Verfahren zur Herstellung von Textil- und anderen Fäden, Bändern, Films usw. aus Viskose. — Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, A.-G., in Elberfeld. — 15. IX. 11.

8 k. T. 14390. Herstellung von Dauerwäsche durch Imprägnierung mit wasserbeständigen, Nitrozellulose enthaltenden Massen. — Julius Thalmann in Hannover. — 12. VIII. 09.

12 d. M. 44794. Vorrichtung zum Abscheiden von Zellstoff aus Zellstoffkochlaugen. — A. Müntzing in Stockholm. 8. VI. 11.

12 o. H. 53315. Herstellung von Hydrozellulose. — Dr. Rud. Hömberg in Charlottenburg. — 16. II. 11.

29 a. L. 32273. Verfahren und Spinnröhrchen zum Spinnen von künstlicher Seide und zum Ueberziehen von natürlicher Seide und Textilfasern überhaupt, bei welchem der Faden in die Luft austritt; Zus. z. Pat. 234927. — Bernard Loewe, Paris. — 31. VIII. 10.

29 b. C. 20719. Verfahren zum Fällen von Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak mittels Aetzalkalien. — Comgagnie Française des Applications de la Cellulose, Paris — 24. V. 11.

29 b. S. 35402. Verfahren zur Regenerierung von Natronabfalllaugen, welche Zellulosederivate gelöst enthalten. — La Soie Artificielle Société Anonyme Française, Paris. — 9. I. 12.

39 b. D. 25590. Verfahren zur Herstellung von Hartzelluloid. — Düsseldorfer Zelluloidfabrik, G. m. b. H., Lank a. Rh. — 3. VIII. 11.

39 b. P. 23659. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen aus Kolloidstoffen und einem geschmeidigmachenden Mittel, wie beispielsweise Glyzerin. — Wladimir Plinatus, Zuffenhausen bei Stuttgart. — 6. IX. 09.

55 b. K. 45774. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Stroh und anderen Faserpflanzen nach dem Natron oder Sulfatverfahren. — Theodor Knösel in Neustadt i. Westpr. — 29. IX. 10.

Erteilungen:

22 g. 247501. Darstellung zäher, fadenziehender, klebriger Massen aus Harzen oder harzartigen Produkten für die Asphaltindustrie. — J. Goepper u. Dr. O. Geiger in Obertürkheim. — 7. IX. 11.

29 b. 247418. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunsthohlfäden mit einem oder mehreren Kernen. — Dr. J. C. Hartogs in Amsterdam. — 13. VII. 11.

29 b. 247504. Verfahren zur Behandlung von rohen und verarbeiteten Jute-, Flachs-, Hanf-, Ramie- u. dgl. Fasern. — Richard Schreckenbach in Salzgitter. — 30. XI. 10.

38 h. 247651. Verfahren zum Färben von Holzstämmen mittels Durchpressens von Flüssigkeit von der Hirnfläche des Stammes her. — Josef Pfister in Kassa (Ungarn). — 4. III. 10.

8 k. 248787. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Klebstoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel; Zus. z. Pat. 228441. — Otto Wawrziniok, Dresden. — 15. XI. 10.

12 o. 248738. Verfahren zur Darstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 16. IV. 11.

22 g. 248779. Chemisch indifferente Anstrichs- und Imprägnierungsmittel. — C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. — 23. VIII. 10.

22 g. 248793. Verfahren zur Herstellung von Emulsionsprodukten aus Asphalt, Steinkohlenteerpech, Petroleumpech und ähnlichen Stoffen oder Gemischen dieser Stoffe; Zus. z. Pat. 248084. — Dr Reinhold Wallbaum, Charlottenburg. — 17. III. 10.

75 l. 248721. Verfahren zur Herstellung biegsamer Ornamente unter Verwendung von aus Wachs, Kunstwachs o. dgl. hergestellten Formen. — Wilh. Gumpel, Berlin. — 2. VI. 11.

8 n. 248946. Verfahren zur Herstellung von Fäden mit Metallglanz oder Metallfäden bzw. -streifen mit einem Ueberzug aus Zelluloseazetat; Zus. z. Pat. 243068 — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. — 14. V. 09.

Gebrauchsmuster.

39 a. 507220. Vulkanisierapparat — G. L. Pauer in Wien — 11. IV. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)

und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Juli 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 14

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mitscherling.

Der durch die Struktur der Seidenfaser bedingte eigenartige Glanz war eigentlich die Hauptveranlassung, aus vegetabiler Faser ein dem animalischen Gespinst einigermaßen ähnliches Produkt künstlich herzustellen. Bevor ich also auf das eigentliche Thema eingehen werde, behandle ich zunächst den Werdegang der Naturseide. Unter Seide im allgemeinen versteht man das Sekret der Raupen bestimmter Arten Schmetterlinge. Bei der Abscheidung dieses Sekretes wird ein Teil des Faserstoffes in eine stickstoffhaltige, viskose, den Proteinen angehörende Masse umgesetzt, die an der Luft zu einem fadenartigen Gebilde erstarrt. Es findet folgender Vorgang statt: Am Kopfe der Raupe befinden sich zwei Drüsen, aus denen je ein Faden abgeschieden wird; diese beiden Fäden gelangen nun in einen gemeinsamen Ausführungsgang und verlaufen hier parallel nebeneinander. Ein zweites Paar Drüsen erzeugen den Schleim, das Serizin, das beide Fäden zusammenklebt und sie gleichzeitig mit einer mehr oder weniger dicken Schleimschicht überzieht. Die Substanz der Fäden ist hornartig aber schwefelfrei. Ich erwähne dieses, um auf die Aehnlichkeit der Herstellung von Kunstseide aus Nitrozellulose zu kommen, denn was wir hier in der Natur vorfinden, sehen wir künstlich in den Nitrozellulosenkunstseidefabriken nachgeahmt.

Der Bedarf an Seide, und vor allem einer billigeren Seide, ist so gestiegen, daß die Naturseide nicht mehr ausreicht. Die Bevölkerung wird von Tag zu Tag anspruchsvoller, und die Mode verlangt Gebilde für das Auge, die einem schnellen Wechsel unterworfen sind. Durch das schlechte Gedeihen des Maulbeerbaumes in Italien, kränkelt die Seidenraupe schon seit einigen Jahren. — Man hat nun versucht, eine geeignete, dem Serizin ähnliche Flüssigkeit zu erzeugen, die, durch geeignete Mittel nach dem Durchpressen durch feine Oeffnungen, erstarrt. Wenn auch eine, der Seide nahekommende, Masse geschaffen wurde, so müßte doch der Faser durch geeignete Behandlung der Seidenglanz verliehen werden. de Chardonnet, de Vivier und Lehner benützen die Eigenschaft des Kollodiums, einer Lösung von Zellulose-Nitraten in Aether-Alkohol in einem entsprechenden Erstarrungsmittel oder an der Luft, durch eine Kapillare gepreßt, fest zu machen als Grundlage. Der Gehalt an Nitrogruppen wird auf chemischem Wege reduziert. Die erste Kunstseide wurde im Jahre 1885 nach den Verfahren von de Chardonnet (D.R.P. 38368, 46125, 81599) fabrikmäßig hergestellt.

Die Kunstseidefabrikation. Zur Herstellung von Nitroseide kann man jede vegetabile Faser benutzen, wenn sie vorher genügend präpariert wird. In der Praxis wendet man jedoch nur Baumwolle als Ausgangsmaterial an, weil jede andere Faser durch Harze und Oele zu stark verunreinigt ist und die Reinigung anderer Fasern im Vergleich zur Baumwolle eine wesentlich kompliziertere und vor allem kostspieligere ist. Welche Arten der Baumwolle wohl am geeignetsten sein dürften, dieses zu beantworten ist sehr schwer, zumal es darauf ankommt, wie man arbeitet.

Ich habe mit den verschiedensten Arten gearbeitet und fand, daß jede Abart nach einer besonderen Vorschrift, die nur durch andauerndes Ausprobieren festgestellt werden kann, verarbeitet werden muß, um ein gleiches Resultat zu erzielen. Recht große Abweichungen in der Verarbeitung, habe ich zwischen den russischen und amerikanischen Baumwollen gefunden. Und ich muß sagen, daß nach den Resultaten meiner neuesten Versuche die russische Baumwolle als Ausgangsmaterial für die Fabrikation mit am geeignetsten erscheint; erstens, weil die Faser sehr gleichmäßig ist, und zweitens, weil sie sich weit besser nitrieren läßt. Natürlich wird eine Kunstseidefabrik eine einmal für gut befundene Wolle schließlich beibehalten. Im großen habe ich mit amerikanischer Baumwolle gearbeitet (Gossypium arboreum und Gossypium herbareum).

Bevor die Baumwolle für die Kunstseidefabrikation verwendet werden kann, muß sie gut entfettet und gebleicht werden; der Reinheitsgrad muß ein äußerst großer sein, da geringe Mengen Harz oder Oel für die Fabrikation äußerst schädlich sind.

Ueber die Reinigung der Baumwolle will ich an

dieser Stelle nicht sprechen, da alle Kunstseidefabriken schon reine Wolle beziehen.

Die Nitro-Seidefabrikation zerfällt in folgende Unterabteilungen: 1. Zerreißen der Baumwolle, 2. Trocknen der Baumwolle, 3. Nitrieren der Baumwolle, 4. Auflösen der Nitrozellulose, 5. Verspinnen des Kollodium, 6. Denitrieren der Kollodiumseide, 7. Bleichen der Kunstseide, 8. Trocknen der Kunstseide.

1. Das Entwässern und Zerreißen der Baumwolle: Ich nehme die beiden Operationen zusammen, weil sie in einem Raum ausgeführt werden können. In diesem Raum befindet sich ein Reiswolf, der aus einer wagerechten hölzernen von 750—1000 mm Durchmesser und 0,5—1,5 m langen Trommel besteht, welche an dem Umfange mit Reihen prismenförmiger, stählerner Spitzen oder Zähnen 35—50 mm lang besetzt ist. Ueber der Trommel ist der Bau durch eine Haube, unter der Trommel durch ein Sieb abgeschlossen. Auf der einen Seite befindet sich die Speisevorrichtung, bestehend aus dem Zuführtuch (Vorlegtuch) und den Speisewalzen, welche die Wolle den Zähnen zuschiebt, auf der anderen Seite wird die zerzupfte Wolle herausgeworfen. Die so zerzupfte Wolle muß nun recht gut 2. getrocknet werden, und dazu dient ein Trockenschrank mit Etagen, erwärmt durch trockene heiße Luft, oder überhitzten Dampf. Die Temperatur in einem Trockenschrank muß zirka 90° C sein, darf 110° C nicht übersteigen, der Raum muß sehr trocken gehalten werden, da die Wolle sehr leicht Feuchtigkeit wieder anzieht; die trockene Wolle nach der Abkühlung sofort in Holzkästen abgewogen und möglichst sofort nitriert werden. Man trocknet gewöhnlich nur soviel, wie auf einmal verwendet werden kann, da zur Aufbewahrung von trockener Wolle kostspielige Anlagen notwendig sein würden, die sonst vollkommen vermieden werden können, allerdings muß dann darauf geachtet werden, daß nur immer frisch getrocknete Wollen in das Nitrierhaus kommen, da schon 1% Feuchtigkeit die Zusammensetzung der Mischsäure ändern würde.

3. Das Nitrieren der Baumwolle: Die Bildung der Nitrate ist eine Folge der Substitution von Wasserstoffatomen durch die sogenannte — ONO_2-Gruppe, wobei Wasser gebildet wird. Je nach der Anzahl der substituierten Wasserstoffatome unterscheidet man verschiedene Nitrate. Das Nitrierhaus besteht aus zwei Abteilungen, dem Säurehaus und dem eigentlichen Nitrierhause. In dem Säurehaus ist noch ein Kellergeschoß, in dem 2—3 große dickwandige Kessel parallel nebeneinander liegen, und zur Aufnahme von Mischsäure dienen, ferner 2—3 stehende Kessel, ebenfalls aus Eisenblech, die in das Parterre ragen, in denen die Säure nach der Analyse gemischt wird; ferner kommt noch je ein Mischapparat für Salpetersäure und Schwefelsäure dazu, zuletzt die Reservoire für die einzelnen Säuren. Zur Beförderung der Säuren in das Gebäude, dient ein Laufkrahn. Die Apparate sind so angeordnet, daß die Säurebassins für Schwefel- und Salpetersäure am höchsten stehen, die Kessel zur Aufnahme der fertigen Mischsäure im Souterrain, damit durch den natürlichen Druck eine Füllung der Reihe nach vor sich gehen kann. Im Souterrain steht noch eine Handpumpe zur Beförderung der Mischsäure zu den Vorwärmern. Alle Armaturen müssen aus Eisen und die Hähne aus Ton, Dichtungen aus dünnerem Bleiblech, ferner mit guter säurefester Farbe überstrichen sein. Bei der ersten Mischung der Säuren verwendet man am zweckmäßigsten nach einer Analyse verdünnte Säuren, wenn man nicht vorzieht, fertige Mischsäure zu beziehen, die man selbst korrigiert, da es immerhin gar nicht zu empfehlen ist, im Säurehaus mit Wasser zu panschen. Hat man schon Abfallsäure, so geht das Auffrischen leicht vor sich, da nach dem Wassergehalt der Abfallsäure nur Schwefelsäure oder Salpetersäure, nie aber Wasser zugesetzt werden wird, denn würde man dem konzentrierten Säuregemisch Wasser zugeben, so kann sich die Salpetersäure leicht zersetzen, wobei die Temperatur stark erhöht wird. Es ist mir selbst in der Praxis passiert, daß auch bei noch so sorgfältigem Arbeiten und langsamem Mischen eine Zersetzung eingetreten ist, was sich durch Auftreten gesundheitsschädlicher nitröser Dämpfe von Untersalpetersäure (es gehören zum Mischen von Wasser und konzentrierten Säuren besondere Apparate) bemerkbar macht. Ist so eine Zersetzung einmal eingeleitet, dann muß man das Säurehaus dem Schicksal überlassen, denn so lange die Zersetzung nicht beendet ist, kann man überhaupt nichts unternehmen, ebenso gibt es kein Mittel, diesen Vorgang zu unterbrechen, das heißt, wenn man nicht auf Kosten der Säure und der Apparatur loswirtschaften will, denn bekanntlich löst verdünnte Säure (da die galvanische Kette durch Wasser geschlossen wird), das Metall auf. — Nachdem nun die Säure richtig gemischt und durch die Analyse die Richtigkeit der Säure bestätigt worden ist, wird sie bis in den Vorwärmer des eigentlichen Nitrierhauses gepumpt. Bevor ich den Vorgang weiter verfolge, muß ich erst das Nitrierhaus beschreiben.

Das Nitrierhaus. Vor allen Dingen muß das innere Gebäude so beschaffen sein, daß Säuredämpfe das Gebäude selbst nicht angreifen. Man streicht die Wände und die Decke mit guter säurefester Farbe, sorgt für gute Abzüge, die in einem Kondensturm münden. Den Fußboden belegt man mit salzlgasierten Tonfließen mit Rinnen versehen, damit die eventuell überlaufende Säure den Arbeitern nicht die Fußbekleidung verbrennt. Die Säureleitungen sind wie im Säurehause aus Blei oder aus reinem Aluminium, denn neuerdings kann man ja das Aluminium auch löten. In der Mitte des Hauses werden parallel zwei Reihen Nitrierbottiche aufgestellt, die zirka 35—40 Liter Flüssigkeit fassen. Die Bottiche sind aus Ton und hängen in je einem eisernen Ring, der in Zapfen drehbar ist, damit man die fertige Nitrozellulose leicht und schnell auskippen und dann zentrifugieren kann. Jeder Tonbottich ist noch mit einem Ablaßhahn versehen, damit man nach Beendigung der Nitrierung die Abfallsäure ablassen und durch eine besondere Leitung ins Säurehaus zum Auffrischen zurückbefördern kann. Ueber jedem Bottich ist ein guter Abzug, damit die auftretenden Dämpfe den Arbeitern nicht allzu lästig sind. Während der Nitrierung werden die Bottiche mit Glasplatten, in denen ein Loch oder ein Ausschnitt für das Thermometer vorgesehen ist, bedeckt. Außerdem befinden sich in diesem Raum noch einige Zentrifugen, die ebenfalls mit Dunstabzügen versehen sind.

An dieser Stelle will ich noch bemerken, daß man auch an Stelle der Tonbottiche direkt in dazu hergestellten Zentrifugen nitrieren kann, somit ein Ueberführen der Nitrozellulose wegbleibt, und ferner, daß nach Beendigung des Prozesses die Abfallsäure gleich abzentrifugiert werden kann. Gewiß dürfte auch diese Vorrichtung ihre Vorteile haben, allein bin ich überzeugt, daß mehr wie 4 kg auf einmal in einem Gefäss nicht nitriert werden dürfen, und, um soviel kleine Zentrifugen aufzustellen (denn so eine Batterie umfaßt 20—30 Bottiche à 4 kg = 80 resp. 120 kg Nitrozellulose pro Charge) braucht man einerseits sehr viel Raum, andererseits wird die Anlage dadurch nur kompliziert und teuer, abgesehen davon, daß man mit dauernden kostspieligen Reparaturen zu rechnen hat. Die Tonbottiche arbeiten sicher, sind leicht sauber zu halten, und können leicht durch einen anderen ersetzt werden, außerdem werden sie überhaupt nicht angegriffen.

Ueber die Zentrifugen ist eine Tonleitung mit großem Durchmesser zum Abziehen der geschleuderten Nitrozellulose in das Waschhaus angebracht. Man wendet auch Schneckentransparteure an, was aber absolut nicht zu empfehlen sein dürfte, denn die Nitrozellulose muß möglichst schnell unter Wasser kommen, da sie sonst zu leicht in die Derivate der Zellulosenitrate zersetzt wird, und eventuell auch verbrennen kann. Zuletzt hat das Nitrierhaus noch ein hochstehendes Bassin mit Blei oder Aluminium ausgelegt und einer Heizanlage versehen zum Vorwärmen der Mischsäure. Es ist immer empfehlenswert, die Apparate für das Nitrierhaus so einfach wie möglich zu wählen, da Reparaturen immer vorkommen. Aus diesem Grunde ist es sehr ratsam, eine doppelte Nitrierhausanlage vorzusehen, damit Betriebsstörungen nicht eintreten können.

Zusammensetzung der Nitriersäure. Was die Säure selbst anbelangt, so muß mit Monohydrat gearbeitet werden. Es ist nun schwer zu sagen, ob Kontaktsäure oder Kammersäure vorzuziehen ist. Das Monohydrat der Kontaktsäure zersetzt sich leicht und die schweflige Säure wirkt oxydierend, während die Kontaktsäure sonst sehr rein ist. Die Kammersäure ist immer bleihaltig und macht das Kollodium trübe, überhaupt ist das schwefelsaure Blei ein recht listiger Geselle bei der Fabrikation. Was die Salpetersäure anbetrifft, so soll sie chlor- und sulfatfrei sein, das unvermeidliche Auftreten von Untersalpetersäure beim Monohydrat kann geduldet werden, darf aber 1% nicht übersteigen und muß bei der Berechnung der Mischsäure mit berücksichtigt werden.

Vor allem müssen einwandsfreie Analysen der Säuren vorliegen, um gleichmäßig zu arbeiten.

Aus meinen vielen Versuchen gebe ich nur einige für die Fabrikation geeignete Zusammensetzungen der Mischsäure an.

1. 63,92% H_2SO_4
   19,96% HNO_3 40—42° C 2 h. nitriert.
   17,12% H_2O
2. 62,02% H_2SO_4
   19,64% HNO_3 40—42° C 2 h. nitriert.
   18,38% H_2O
3. 61,04% H_2SO_4
   20,00% HNO_3 40—42° C 1,6 h. nitriert.
   18,96% H_2O
4. 62,08% H_2SO_4
   20,42% HNO_3 45—46° C 1,4 h. nitriert.
   17,50% H_2O

Diese Zusammensetzungen der Mischsäure erzeugten die besten Nitrierungen. Die Säure wird auf 37° C in der oben erwähnten Vorwärmevorrichtung vorgewärmt, die Batterie damit gefüllt und die abgewogene bestimmte Menge Baumwolle langsam zugegeben. 10 g Baumwolle auf 300 g Mischsäure. Durch die Reaktion der Säure auf die Baumwolle tritt sofort eine Temperaturerhöhung auf 43—44° C ein, die aber ebenso rasch auf 40—42° C fällt und sich dann 2 h lang hält.

Ich erwähnte oben, daß die Baumwolle nur bei höchstens 100° C getrocknet werden darf. Chardonnet behauptet, daß 100° C absolut nicht genüge, sondern daß die Reinheit und Löslichkeit des Produktes dadurch beeinflußt würde. D. R. P. 64031 (30. 10. 91). Sein Verfahren wird dadurch gekennzeichnet, daß er die Baumwolle im trockenen Luftstrom von 150—170° C trocknet, und behaupten will, daß dadurch die inkrustierenden Bestandteile der Baumwolle zerfallen. Meiner Ansicht nach werden die inkrustierenden Bestandteile ebenso mit nitriert und beeinflussen die Reinheit und Löslichkeit nicht im geringsten, daher genügt auch 100° C vollkommen, um eben nur das Wasser zu entfernen. — Die Angaben der Mischsäurezusammensetzung mögen genügen, um dem Fachmann ein Bild zu geben, in welchen Verhältnissen Säure und Wassergehalt stehen müssen. Man soll also nicht bei zu hohen Temperaturen arbeiten, da die aktive Tätigkeit der Salpetersäure dadurch beeinflußt wird.

Chemischer Vorgang bei dem Nitrierprozeß. Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend, wodurch die Salpetersäure verstärkt wird. Es läßt sich auch annehmen, daß die Schwefelsäure zuerst sulfonierend wirkt,, und dann die schwefelhaltigen Produkte nitriert werden. Nach der Theorie von Saposchnikoff gibt es ein dreifaches System, er formuliert den Vorgang folgender maßen:

$$HNO_3 \cdot mH_2O + H_2SO_4 \cdot nH_2O \rightleftarrows HNO_3 (m-n) \cdot H_2O + H_2SO_4 \cdot nH_2O.$$

Meiner Ansicht nach ist der Vorgang überhaupt nicht so kompliziert, denn Salpetersäure und Schwefelsäure lassen sich ineinander ohne chemische Umsetzung mischen, jedoch bindet das Wasser stärker als die Salpetersäure und geht folgender Prozeß vor sich: Zuerst bindet die Schwefelsäure zweimal Wasser aus der $HNO_3\,3H_2O$ (denn die Salpetersäure hat zwei Hydrate $HNO_3\,3H_2O$ und $HNO_3\,H_2O$) die in HNO_3 und Wasser übergeht, denn das zweite Hydrat HNO_3 H_2O ist nur in fester Form bei —41° C existenzfähig.

Die Nitrozellulose bildet sich aus $C_6H_{10}O_5$ und $HO \cdot NO_2$ unter Abgabe von H_2O. Die Bildung kann auf verschiedene Weise vor sich gehen: 1. Es verbindet sich OH der HNO_3 mit der $C_6H_{10}O_5$ und der Rest der Salpetersäure NO_2 tritt an Stelle des ausgeschiedenen H in die Zellulose.

2. Es verbindet sich umgekehrt nur das H des Hydroxyls der Salpetersäure mit einem Hydroxyl der Zellulose zu H_2O und der Rest der Zellulose tritt an Stelle des Wasserstoffs in die Salpetersäure. Also:

1. $C_6H_{10}O_5 + n\,HO \cdot NO_2 = C_6H_{10} - n(HO_2)$ $n_5 - + n\,H_2O$.

2. $C_6H_{10}O_5 + n\,HO \cdot NO_2 = C_6H_{10} - n\,O_5 -$ $n\,(O - NO_2)\,n + n\,H_2O$.

Ich erwähnte schon zu Anfang, daß verschiedene Nitrozellulose Derivate bei ungleichmäßigen Nitrierungen gebildet werden. Mononitrozellulose ist ein Zwischenprodukt und als solches nur formulierbar, in Wirklichkeit ist es Di- und Trinitrozellulose zusammen. Es werden also demnach folgende Nitrozellulosen gebildet:

Dinitrozellulose $C_6H_8O_3(O - NO_2)_2$,
Trinitrozellulose $C_6H_7O_2(O - NO_2)_3$,
Mononitrozellulose $C_6H_9O_4(O - NO_2)$.

Schmidt und Pelas haben die Formel der Nitrozellulose verdoppelt und nennen sie Pentonitrozellulose: $C_{12}H_{51}O_5(O - NO_3)_5$.

Béchamp formuliert die Nitrozellulose folgendermaßen:

Trinitrozellulose $C_{12}H_{17}O_7(O - NO_2)_3$,
Tetranitrozellulose $C_{12}H_{16}O_6(O - NO_2)_4$,
Pentonitrozellulose $C_{12}H_{15}O_5(O - NO_2)_5$).

Nachdem nun die Nitrierung nach obigen Vorschriften beendet ist, wird die Säure abgeschleudert und die Nitrozellulose in das Waschhaus befördert. Die Abfallsäure wird nach der Untersuchung wieder genau aufgefrischt.

Eine homogene Nitrozellulose kann nur entstehen, wenn kleinere Mengen auf einmal dem Prozeß unterworfen werden, also etwa 4 kg. Es kann nur Tetranitrozellulose Verwendung finden. Ich will damit nicht gesagt haben, daß die anderen Derivate vollkommen unbrauchbar seien, sondern die Fabrikation, der Verlauf derselben, ist ungleichmäßig. Beim Nitrieren gehen 5—8% Salpetersäure verloren.

Im Waschhaus sind verschiedene Holländer und ebenfalls mehrere Holzbottiche, in denen die Nitrozellulose ausgewaschen werden kann, aufgestellt.

Da nitrierte Wolle nicht mehr ganz weiß aussieht, weil sie durch Spuren von Eisen, welches aus den Apparaten des Säurehauses stammt, einen gelblichen Schimmer zeigt, muß sie mit größter Sorgfalt ausgewaschen werden. Es kommt aber auch vor, daß die Nitrozellulose grau aussieht, was durch fein verteiltes Blei hervorgerufen wird. Man wäscht die Nitrozellulose zunächst kalt, um die größten Mengen der noch anhaftenden Säure zu entfernen, kocht die letzten Spuren Säure mit heißem Wasser aus, spült und löst das eventuell vorhandene Eisen durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure im heißen Bade aus. Genügt dieses noch nicht, dann gießt man einige Eimer Bleichlauge zu. In den meisten Fällen macht Salzsäure die Nitrozellulose schon vollkommen weiß. Das Blei vollkommen zu entfernen gelingt in den wenigsten Fällen. Die aus schlechten Wollen gewonnene Seide kann schon nicht mehr roh verwandt werden, sondern muß gefärbt auf den Markt kommen, denn ist die Nitrozellulose nicht vollkommen weiß, so wird die Seide auch nicht weiß, und kann durch Bleichen auch nicht mehr vollkommen weiß gemacht werden.

Beim Waschen muß darauf geachtet werden, daß das Chlor vollkommen entfernt wird. Nachdem alle Operationen im Waschhause beendet sind, und die Kontrolle vom Chemiker gemacht worden ist, wird das Wasser durch eine Zentrifuge abgeschleudert. Die Zentrifuge im Waschhaus kann ziemlich viel fassen, und braucht man daher nur eine aufzustellen.

Das Trockenhaus ist von den anderen Fabrikgebäuden durch einen Wall getrennt, da die Gefahr einer Explosion sehr groß ist. Es muß geräumig gebaut werden und gleichmäßige Temperatur von 45° C haben. Um das zu erzielen, sind in verschiedenen Luftzonen Wärmeverteiler angebracht. Der Staub wird direkt vom Fußboden durch gut wirkende Absaugvorrichtungen entfernt. Jeder Luftzug muß vorsichtig vermieden werden, da sonst durch Vibration eine Entzündung der Staubteilchen und damit verbundene Explosion eintreten kann. Am besten legt man den Fußboden und die Trockenetagen mit gutem Linoleum aus. Die Heizung ist indirekt, auch muß der Raum von außen beleuchtet werden, da durch eventuelle Kurzschlüsse Funkenbildung unvermeidlich ist.

Die trockene Nitrozellulose soll 11,60—11,65% Stickstoff haben. Nach einiger Uebung kann man mit einer großen Genauigkeit durch Handversuch bestimmen, indem man 1 g Nitrozellulose abbrennt. Nitrozellulose von obigem Stickstoffgehalt brennt in einer Sekunde ohne Rückstand und ohne Knall ab. Selbstverständlich muß jede Charge auf chemischem Wege genau untersucht werden, denn nach dem Stickstoffgehalt richtet sich die Zusammensetzung des Lösungsmittels. Die eingetretene Untersuchung muß Tetra- und Tinitrozellulose ergeben.

4. Ueber die Lösung der Nitrozellulose. Im Lösungsraum befinden sich einige kupferne ausgezinkte Apparate zum Lösen der Wolle, ferner gute Filterpressen und zuletzt eine gute Entlüftungsvorrichtung. Lösungsmittel sind wohl folgende bekannt und werden auch technisch angewandt: Aether, Alkohol, Anilin, Lösungen von Kampfer, Benzol, Toluol, Azeton, Methylalkohol, Aldehyd, Aetherschwefelsäure, Nitrobenzol, Amylazetat und noch andere. In unserer Fabrikation kommen nur Alkohol, Aether und Methylalkohol in Frage, und zwar muß der Methylalkohol möglichst azetonfrei sein, da Azeton das im Wasser erstarrende Kollodium milchig macht. Je mehr Aether zum Lösungsmittel zugesetzt wird, desto löslicher ist die Nitrozellulose. Man muß auf 1 kg Nitrozellulose 6—8 l Lösungsmittel verwenden. Ich gebe hier einige Zusammensetzungen von Lösungsmitteln an, die in der Praxis sich sehr gut bewährt haben, natürlich für eine Nitrozellulose von höchstens 11,6—11,65% Stickstoffgehalt.

1 kg Nitrozellulose in 6,5 Liter Lösungsmittel 11,6% N.	94% Methylalkohol, 2% Alkohol, 4% Aether.
1 kg Nitrowolle in 8,6 Liter Lösungsmittel 11,65% N.	94% Methylalkohol, 4% Alkohol, 2% Aether.

Ueber 10% Aether habe ich nie gebraucht, und zwar habe ich nur dann mehr Aether gebraucht, wenn die Wolle etwas zu hoch nitriert war als bei zirka 11,8% Stickstoff. In solchen Fällen setzte ich dem Lösungsmittel aber überhaupt kein Alkohol zu, sondern nur Methylalkohol + Aether. Allerdings erhöht Alkohol die Festigkeit des Fadens. Methylalkohl ist das eigentliche Lösungsmittel und Aether soll die Löslichkeit nur erhöhen, macht aber die Seide hart. Nach dem D. R. P. 171752 1905 wird folgendes Lösungsverhältnis beispielsweise vorgeschlagen:

2000 Liter Lösungsmittel	1600 Liter Aether,
300 kg Nitrozellulose	200 „ Alkohol,
also 1 kg 6,6 Liter	200 „ Methylalkohol.

Das Verfahren ist aber dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrozellulose in einem Ueberschuß eines geeigneten Lösungsmittels und überschüssigem Aethergehalt zur Lösung gebracht wird, da das Lösungsmittel entsprechend zurückgewonnen werden soll. Von derselben Gesellschaft ist ein Verfahren zum Filtrieren des Kollodium unter D. R. P. 170935 1905 und französisches Patent 361 329 patentiert worden, dadurch gekennzeichnet, daß eine fortlaufende als Filtertuch dienende Gewebebahn zwischen den die Filterkammer bildenden Teilen schrittweise weitergeschaltet, und eine Abdichtung bildend, eingespannt wird.

Als nächst wichtiger Faktor kommt das Entlüften des Kollodiums in Betracht. Durch langes Stehen wird sich ja das Kollodium auf hôchst natürliche Weise von selbst entlüften, immerhin müßte man die Gefäße dann auch offen stehen lassen, und durch Verdunsten würde kostbares Lösungsmittel verloren gehen, das Kollodium hingegen an Viskosität verlieren. Ganz gute Resultate werden erzielt durch evakuieren der Gefäße. Uebrigens muß ich hierzu bemerken, daß mit abgestandenem Kollodium sich sehr gut arbeiten läßt, abgesehen von den Verlusten der Lösungsmittel.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber Fortschritte in der Herstellung und Verwendung von Metalloleaten.

Von Prof. Max Bottler, Würzburg.

In dieser Zeitschrift (1. Jahrg. Nr. 12, 13) wurde über „Fortschritte in der Herstellung von Metallresinaten" berichtet; es dürfte deshalb angezeigt erscheinen, zunächst auf vorerwähnte Abhandlung hinzuweisen. Man berücksichtigte in letzterer hauptsächlich nur die harzsauren Metalloxyde oder die Metallresinate, welche in der Lack- und Firnisindustrie als Trockenstoffe (Sikkative) Verwendung finden. Bekannt-



lich dienen aber bei der Herstellung von Lacken und Firnissen außer den Metallresinaten auch ölsaure Metalloxyde oder Metalloleate, bezw. Metall-Linoleate als Trockenmittel. Ferner muß hier erwähnt werden, daß man manche Metalloleate bezw. öl- und fettsaure Metalloxyde nicht nur in der Lack- und Firnisindustrie, sondern auch zu anderen technischen Zwecken verwendet. Zur Bereitung besonders heller Firnisse wird gegenwärtig an Stelle von Resinaten oder Oleaten vielfach essigsaures Kobalt (wie seither schon essigsaures Mangan) gebraucht. Während man schon seit längerer Zeit leinölsaure Metallsalze, wie leinölsaures Blei (Bleilinoleat) und leinölsaures Mangan (Manganlinoleat) usw. als geschätzte Sikkative benützt, werden leinölsaures Kobalt (Kobaltlinoleat), leinölsaure Tonerde (Aluminiumlinoleat), holzölsaures Blei (Bleitungat) und perillasaure Metallsalze (Firma C. Jäger, G. m. b. H., Düsseldorf) erst in neuester Zeit als Trockenmittel verwendet. Die ölsauren Metalloxyde oder Metalloleate werden nach zwei Methoden hergestellt. Man erhitzt nach dem einen Verfahren eine bestimmte Menge Oel (Leinöl) mit dem nötigen Quantum Blei- oder Manganoxyd oder deren Salzen so lange, bis sich das Oleat gebildet hat; es muß das Metall von der Oelsäure völlig gebunden werden. Man erhitzt z. B. 10—70 Gewichtsteile Bleiglätte, Mennige und Bleizucker mit 100 Gewichtsteilen Leinöl auf 250 bis 300° C. Nach dem anderen Verfahren verseift man das Oel (Leinöl) mittels Aetznatronlauge und fällt aus der Seifenlösung (Verbindung der Fettsäuren des Leinöls mit Natrium) das Oleat durch ein entsprechendes Metallsalz (Bleisalz, Mangansalz) aus. Die entstandenen Metalloleate müssen ausgewaschen und von anhaftendem Wasser befreit werden. Auf kaltem Wege läßt sich Bleilinoleat auch in der Weise herstellen, daß man 120 Gewichtsteile Leinölfettsäure mit 10 Gewichtsteilen gepulverten Bleiazetats vermengt und dann die Mischung unter öfterem Durchschütteln dem Sonnenlichte aussetzt. Die ölsauren Metalloxyde (Oleate) werden im allgemeinen zur Herstellung besserer Arbeiten verwendet. Da die harzsauren Metalloxyde (Resinate) beim Schleifen sich erwärmen und infolgedessen leicht klebrig werden, so benützt man für Schleifarbeiten mit Vorliebe Oelsikkative. Leinölsaures Blei und leinölsaures Mangan kommen meist als gelbe, an der Luft sich dunkler färbende Stücke im Handel vor. Bleilinoleat dient an Stelle von Bleiglätte als Trockenmittel für Firnisse und fette Lacke; man gebraucht es in Mengen von 1—1½%.

H. A. Gardner hat Untersuchungen (Journ. Soc. Chem. Ind. *29*, p. 990) vorgenommen, um den zur Erreichung der größten Trockenwirkung nötigen Gehalt an Blei und Mangan zu ermitteln. Bei Verwendung von Bleilinoleat erzielte er bei einem Gehalt an Blei von 0,5% die beste Wirkung.

Um sogenannte Bleiterebinen herzustellen, löst man in der Wärme 1 Teil Bleilinoleat in 1½ Teilen Terpentinöl auf. Durch Absetzenlassen wird eine klare und klar bleibende Lösung erzielt. Leinölsaures Blei benützt man auch zur Bereitung von Brunoleïnen. Es wird zu letzterem Behufe eine filtrierte Lösung von Bleilinoleat in Terpentinöl mit einer Wachs-Terpentinöllösung versetzt, der man, um einen braunen Ton zu erhalten, etwas Asphaltlösung (Asphalt in Terpentinöl) beigefügt hat. Brunoleïne dient in der Möbelindustrie als Mattierungsflüssigkeit. Manganlinoleat, welches man behufs seiner Verwendung als Trockenmittel für absolut harz- und bleifreie Firnisse in Mengen von 1—2% — meist bei einer Temperatur von 160° C. — gebraucht, wird nicht selten auch in der Weise verarbeitet, daß man 2 Teile desselben mit 3 Teilen Leinöl bei ca. 160° C. zusammenschmilzt und den so gewonnenen Extrakt in noch warmem Zustande der Hauptmasse des auf ca. 180° C. erwärmten Leinöles zusetzt. Um rohes Leinöl auf kaltem Wege in rasch trocknenden Firnis zu verwandeln, kann man auch 1 Teil Manganlinoleat zusammen mit 2 Teilen Terpentinöl erhitzen und von diesem flüssigen Sikkativ ca. 4 bis 5% mit dem Oel kalt vermischen. Während sich Manganlinoleat leicht und klar in Leinöl auflöst, trifft dies bei Bleilinoleat meist nicht zu; behufs Lösung des letzteren muß auch eine höhere Temperatur wie bei Verarbeitung von Manganlinoleat angewandt werden. Häufig verarbeitet man Bleilinoleat zusammen mit Manganlinoleat, da durch diese Kombination das Trockenvermögen besonders erhöht wird. Im Handel kommt auch leinölsaures Bleimangan vor. Nicht selten wird auch Bleilinoleat zusammen mit Manganresinat verwendet. Es dürfte noch zu bemerken sein, daß sich infolge der Einwirkung von Luft und Licht aus dem mittels Bleilinoleats hergestellten Firnis teilweise das Sikkativ wieder ausscheidet, wodurch eine Verminderung der Trockenkraft eintritt. Bezüglich des zur Erreichung der größten Trockenwirkung erforderlichen Gehaltes an Mangan ergab sich zufolge H. A. Gardners Versuchen (Journ. Soc. Chem. Ind. *29*, p. 990) für Manganlinoleat ein Gehalt an Mangan von 0,05%. Bei einem Gemische beider Metalle (Blei und Mangan) wurde bei einem Gehalt an Blei von 0,5% und einem Gehalt an Mangan von 0,02% die günstigste Wirkung erzielt. Wenn auch der Wert eines Trockenmittels zunächst davon abhängt, welchen Trockeneffekt es bei einem geeigneten Zusatz hervorzubringen imstande ist, so kommt es doch auch darauf an, welchen Gehalt (Prozentsatz) an aktivem Trockenstoff (Metall) dasselbe besitzt. Bisher wurde bei Kombinationen von Blei- und Manganpräparaten als bestes Mischungsverhältnis 4 Teile Blei und 1 Teil Mangan angenommen. Auf Grund der eingehenden Versuche von H. A. Gardner ergibt sich aber als bestes Mischungsverhältnis 1 Teil Mangan und 25 Teile Blei. Manganlinoleat findet, wie schon oben teilweise erwähnt wurde, vielfach Verwendung für solche Firnisse, welche absolut harz- und bleifrei sein müssen; auch wird es besonders bei der Herstellung dicker Firnisse und Lacke benützt. Bei Verwendung von reinem Manganlinoleat tritt kein Stocken der Farben ein. A. P. Laurie (Oil and Col. 1908, Nr. 581) stellte Versuche über die Geschwindigkeit des Trocknens von Farben an, welche mit rohem Leinöl unter Verwendung verschiedener Trockenmittel (Manganborat, Manganresinat, Manganlinoleat, Manganresinat in Manganöl gelöst, Bleiazetat und chinesisches Holzöl mit Bleiazetat erhitzt) hergestellt wurden. Die Farben mit Manganborat, Manganresinat, Manganlinoleat und chinesischem Holzöl trockneten in 8 Stunden, hingegen die mit Bleiazetat versetzten erst in 20 Stunden.

Ueber die Verwendung von Kobaltresinat als Trockenmittel wurde schon früher (Kunststoffe 1911, I, Nr. 13) berichtet. Aber auch sachgemäß hergestelltes Kobaltlinoleat trocknet in Leinöl gelöst ganz vorzüglich und liefert einen zwar dunklen aber klar bleibenden Firnis. Behufs Erzeugung des letzteren löst man 1% Kobaltlinoleat in ca. 150° C. heißem Leinöl auf und läßt die Lösung zur Klärung einige Zeit ruhig stehen. Der erzielte Firnis trocknet in ca. 4 Stunden hart und klebfrei auf. Bei Verwendung von gefälltem Kobaltlinoleat müssen, um die beste Trockenwirkung zu erzielen, 1½ bis 2½% dieses Präparates bei 200—250° C. in dem Leinöl gelöst werden. Nach W. Flatt (Farben-Ztg. 1911, *16*, p. 2629) gestattet ein Zusatz von Kobaltverbindung auch die Anwendung von Maisöl zu Anstrichzwecken. S. A. Fokin (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 1907, p. 307) hat seinerzeit konstatiert, daß die Verbindungen des Kobalts sehr reaktionsfähig sind. Trotz seiner nicht allzu hellen Eigenfarbe ändert der mittels

einer Kobaltverbindung hergestellte Firnis — mit Weiß abgerieben — den Farbton in keiner Weise. Ein „Nachröten" oder „Nachgilben", das bei Verwendung von Blei- und Manganfirnissen nicht zu umgehen ist, findet bei Kobaltfirnis nicht statt. In neuerer Zeit werden Kobaltsikkative auch für die Wachstuchfabrikation empfohlen. Besonders für die Herstellung von hellen (speziell weißen) Wachstuchen sollen sie (nach Dr. Wilhelmi, Leipzig-Reudnitz) sehr geeignet sein. Ausgenommen bei feuchter Witterung (Meister, Farben-Ztg. 1911, *16*, p. 2517) trocknen die mittels sachgemäß hergestellter Kobaltsikkative (Resinate und Linoleate) erzeugten Firnisse ganz vorzüglich, und es wird ein nachträgliches Erweichen (Nachkleben) der damit hergestellten Anstriche nicht eintreten (Bottler, Chem. Rev. 1912, H. 4, p. 76). Wie schon früher erwähnt wurde, verwendet man zur Herstellung heller Firnisse auch essigsaure Salze. Essigsaures Mangan dient schon seit längerer Zeit zur direkten Firniserzeugung; man löst zu diesem Behufe $1^1/_2$% des Präparates bei ca. 180° C. in Leinöl auf. Da der mittels essigsauren Mangans hergestellte Firnis nur langsam trocknet, benützt man in neuerer Zeit zur Fabrikation wasserheller Firnisse auch essigsaures Kobalt (Lack- und Farbenindustrie, d. Techn. Mitteilg. f. Malerei *28*, Nr. 18). Man löst zu diesem Zwecke $^1/_4$% des Kobaltazetates in Leinöl bei 125° C. auf. Nach einigen Tagen ist das Oel wasserhell gebleicht; Satzbildung findet nicht statt. Zufolge einer Mitteilung in der Lack- und Farbenindustrie (Techn. Mitteilg. für Malerei, *28*, Nr. 18) soll das durch Auflösen von essigsaurem Kobalt in Harz erhaltene Präparat eine ganz intensive Trockenkraft aufweisen; außerdem soll es — wie Vergleichsversuche ergeben haben — von allen Modifikationen die beste bleichende Wirkung auf Oele (der Hauptvorzug des Kobalts) besitzen.

Aluminiumlinoleat oder leinölsaure Tonerde, welche im Handel in Form gelber, gummiartiger Stücke erhältlich ist, dient ebenso wie palmitinsaure Tonerde (Aluminiumpalmitat) zum Verdicken dünnflüssiger Oele (Mineralöle); für letzteren Zweck genügen schon ca. 5—8%. Die beiden vorgenannten Produkte, sowie sogenanntes Tonerdepräparat (F. Wilhelmi, Leipzig-Reudnitz), werden auch in neuerer Zeit zur Herstellung von matten Lacken in der Weise verwendet, daß man 4—10% derselben (je nachdem ein Halb- oder Ganzmattlack erzeugt werden soll) kalt mit etwa der dreifachen Menge des fertigen, verdünnten Lackes so lange verreibt, bis eine gleichmäßige Verteilung stattgefunden hat. Dann wird die Masse sorgfältig mit der Hauptmasse des Lackes vermischt und schließlich noch soviel Terpentinöl usw. zugesetzt, als der angewandten Menge Mattierungspräparat entspricht.

Man benützt Aluminiumlinoleat auch zum Wasserdichtmachen von Geweben und Leder; Aluminiumpalmitat (Wilhelmi, Leipzig-Reudnitz) findet — in Benzin gelöst — Verwendung als Seifenlack. Chinesisches Holzöl (spez. Gew. 0,941), auch Tungöl (Chinese Wood Oil) genannt, besitzt im allgemeinen eine wechselnde Zusammensetzung; es kommt als „präpariertes Holzöl" in einem für die Zwecke der Lackfabrikation dienlichem Zustande im Handel vor. Nach A. Kreikenbaum (Chem. Ztg., Rep. 1910, p. 266) schwankt der Säuregehalt des chinesischen Holzöls zwischen 1,7 bis 7,1; die Verseifungszahl ist 190,9 und die Jodzahl 170,4. Holzölsäure oder Tungsäure bildet eine braune, fettartige Masse und dient für sich als elastisch machender Zusatz für Spritlacke; sie wirkt dabei etwas mattierend. Henry A. Gardner (Journ. Franklin Inst. *171*, p. 55 Washington) hat durch Fällung von verseiftem Tung- oder Holzöl mit Bleiazetat holzölsaures Blei oder Bleitungat hergestellt. Auf Grund seiner eingehenden Versuche mit Trockenmitteln konnte H. A. Gardner konstatieren, daß die Bleitungate vorzügliche Trockner sind. In England und Amerika werden die Tungate mit Vorliebe als Sikkative verwendet. Sie besitzen vor anderen Trockenmitteln den Vorzug, daß sie auch in feuchter Luft trocknen. Holzölsaures Blei (gefällt) kommt jetzt auch bei uns im Handel (Carl Jäger, Düsseldorf) vor. Nach Meister (Farben-Ztg. 1911, *16*, p. 2517) soll sich allerdings mittels der leichter löslichen Resinate und Linoleate der gleiche Effekt — wie mit Tungaten — erzielen lassen.

Bei der Suche nach neuen, ausgiebigen Trockenmitteln ist man auf die im Perillaöl vorkommende Perillasäure aufmerksam geworden. Perillaöl ist ein trocknendes Oel, welches aus den Samen einer in Japan und der Mandschurei kultivierten, zur Familie der Lippenblüter gehörigen Pflanze gewonnen und dort zur Herstellung von Lacken, Firnissen, Buchdruckfarben und anderen Zwecken verwendet wird. Seine Jodzahl (206) und das Sauerstoffaufnahmevermögen (18—21%) sind nach Meister (Chem. Rev. 1910, p. 296) höher als die des Leinöles. Perillaöl kann aber nicht direkt als Ersatz des Leinöles in Gebrauch genommen werden, sondern erst nach raschem Erhitzen auf 250° C. Die im Handel erhältliche Perillasäure (Perillaölsäure) stellt eine dunkelbraune, klare, in Spiritus in jedem Verhältnisse lösliche Flüssigkeit dar, welche sich in ähnlicher Weise wie Leinölsäure und die bereits erwähnte Holzölsäure zum Geschmeidigmachen von Spritlacken verwenden läßt. Durch Versuche wurde festgestellt, daß die perillasauren Salze (perillasaures Blei, Mangan und Cobalt) mit großem Vorteil besonders bei der Fabrikation von schnelltrocknenden Buchdruckfirnissen (Carl Jäger, Ges. m. beschr. Haftung, Düsseldorf) benützt werden können. Wenn sich auch auf Grund von Versuchen, welche Meister und Andes (Farben-Ztg. 1911, *16*, p. 2517 und 2373) ausgeführt haben, mittels der perillaölsauren Metallverbindungen im ganzen keine besseren Trockeneffekte erzielen lassen, wie mit den analogen Metalllinoleaten, so ergeben sich doch bei Anwendung der ersteren manche beachtenswerte Vorteile, da die mit diesen hergestellten Firnisse keiner Klärung bedürfen, sondern nach kurzer Zeit satzfrei und zur Verwendung fertig sind. Die Anwendung der perillasauren Salze ist äußerst sparsam; mit $1^1/_2$% erhält man die besten Firnisse (Carl Jäger, Düsseldorf). Ebenso wie stearinsaures und harzsaures Kupfer (Kupferresinat) kann auch das in Form einer blaugrünen, dicken Paste im Handel vorkommende leinölsaure Kupfer (Kupferlinoleat) als Zusatz zu Schiffsbodenfarben, um das Ansetzen von Seetieren und Seepflanzen zu verhindern, Verwendung finden. Man löst zu letzterem Behufe 2—5% des Präparates in dem Firnis vor dem Abreiben mit der Farbe; auch für Eisen- und wetterfeste Anstrichfarben kann Kupferlinoleat benützt werden. Im Handel sind von Linoleaten noch leinölsaurer Kalk, leinölsaure Magnesia und leinölsaures Zink erhältlich. Da über diese Linoleate nichts veröffentlicht wurde, dürfte deren Verwendung in der Lack- und Firnisindustrie oder zu sonstigen technischen Zwecken nur von untergeordneter Bedeutung sein.

Die Herstellung von Leim und Gelatine.

Zusammenstellung der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Halen.
Mit 8 Figuren.
(Schluß.)

Eine Reihe von Patenten betrifft ferner Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung von Leim- oder Gelatinetafeln in handelsüblicher Größe und dergl.

Trockenfähige Gelatine- oder Leimtafeln gewinnt man in dem von Friedrich August Wolff in Heilbronn konstruierten Apparat (D. R.-Patent Nr. 69463, amerikanisches Patent Nr. 496469, schweizer. Patent Nr. 4996). In diesem ist über ein auf zwei Walzen gespanntes Band ohne Ende ein zweites zweckmäßig aus Wachstuch hergestelltes Band gespannt, das auf seiner oberen Seite durch zwei schräg sitzende Leisten an seinen Rändern etwas aufgebogen und dadurch kanalartig wird, wodurch die darauf fließende flüssige Gelatine oder der Leim am seitlichen Abfließen verhindert wird, während durch geeignete Luftkanäle sowie einen Exhaustor gekühlte Luft in der Bewegung der Tücher entgegengesetzter Richtung eingesaugt werden kann, zum Zwecke, daß der erste flüssige Streifen zu einer solchen Erstarrung gebracht wird, daß er mittelst irgend welcher Vorrichtung von dem endlosen Band getrennt und direkt zur Trocknung gebracht werden kann.

Leim- und Gelatinetafeln in Handelsgrößen liefert die Einrichtung von Heinrich Meister in Klein-Steinheim (Hessen). Bei dieser Anlage ist ein Vakuumkessel, in dem Leimflüssigkeit bis zur Sirupskonsistenz eingedampft werden kann und ein Sammelbehälter vor einer Zerteilungsmaschine angeordnet, die besteht aus einer regelbaren Auslauf- und Verteilungsvorrichtung für die zähe Masse, einem Verteiler mit mehreren durch Zwischenwände gebildeten und zweckmäßig während des Betriebes in der Breite regelbaren Räumen nebeneinander, deren Böden durch ein über Trommeln geführtes, langsam fortbewegliches Band gebildet sind; auf letzterem kann die zähe auf der Vorderwand des Verteilers unter einem der Höhe nach verstellbaren Messer austretende Masse Streifen von der Breite der Handelstafeln bilden. Diese Tafeln brauchen nach dem Erstarren nur noch durch ein Querschneidemesser auf Handelslänge zerschnitten werden (schweizerisches Patent Nr. 13522).

Peter Cooper Hewitt in New-York stellt Leimtafeln in der Weise her, daß er ein auf beliebige Weise hergestelltes endloses Leimband mittels einer Fördervorrichtung unter Messern, die es in der Längs- und Querrichtung zerschneiden und in einzelne Tafeln zerlegen, hindurch- und Netzrahmen zuführt, welche durch eine geeignete Vorrichtung in regelmäßigen Zwischenräumen an den Endpunkt der Fördervorrichtung gebracht werden. Zur Ausführung dieses Verfahrens dienen sinnreich konstruierte Maschinen (D. R.-Patent Nr. 83968, amerikanische Patente Nr. 548055, 548056 und 548057, britisches Patent Nr. 12911/1894). Eine andere Leimschneidevorrichtung Hewitts besitzt rotierende kreisförmige Messer und ebensolche kleinere, gezahnte Scheiben zum Halten der durch die Messer zu zerschneidenden Leimblöcke (amerikanisches Patent Nr. 545288).

Auf einen gekühlten Zylinder läßt Charles W. Cooper in New-York die Leimlösung laufen, entfernt dann von diesem den gebildeten Leimstreifen, zerschneidet ihn in Stücke und bringt letzere auf ein Netzband auf, das durch einen Trockenraum läuft (amerikanische Patente Nr. 521945, 521947 und 521948). Ebenfalls auf Netzen trocknet der genannte Erfinder den Leim in der Vorrichtung der amerikanischen Patentschrift Nr. 552894).

Einer Mehrzahl von Messern führt Deming Jarves in Detroit (Michigan) die Leimblöcke entgegen (amerikanisches Patent Nr. 534746), wodurch gleichzeitig eine ganze Anzahl von Leimtafeln geschnitten werden.

Die Leimschneidevorrichtung von J. William Atkinson in Ripley, George Bramley und Joseph Todd in Summersbridge weist Behälter auf, über die hin Messer gleiten, welche die durch Kolben aus den ersteren emporgehobenen Blöcke (aus Leim, Gelatine) in der gewünschten Dicke (der Platten) beschneiden (britisches Patent Nr. 9070/1896).

Mit Hilfe einer Anzahl von Drähten zerteilen ferner N. B. Powter und E. R. Edson in Cleveland (Ohio) Blöcke von Leim oder Gelatine in dünne Platten (amerikanisches Patent Nr. 667251). Während der zur Ausführung dieses Verteilungsverfahrens dienende Apparat mit der Hand bedient werden muß, arbeitet die Vorrichtung von Charles Kellner in Wilknisbury (Pennsylvanien), bei der ebenfalls die Zerteilung der Leimblöcke durch Drähte stattfindet, automatisch, indem sie die Blöcke auf einer Walzenbahn den Drähten zuführt (amerikanisches Patent Nr. 667533).

Gegen die Zerteilungsdrähte endlich werden die Leimblöcke in der Vorrichtung von Ellis T. Nicklin und John in Los Angeles (Kalifornien) automatisch gepreßt (amerikanisches Patent Nr. 915878.)

Ferner hat Carl Wolff in Heilbronn eine Vorrichtung an Leimschneidemaschinen konstruiert, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Leimblöcke durch federnde, verstellbare Transportriemen gegen stufenförmig übereinander angeordnete feststehende Messer geführt und zerschnitten werden (D. R.-Patent Nr. 109391, amerikanisches Patent Nr. 654929).

Bei der Leimschneidemaschine nach G. Ferd. Bögel, G. m. b. H. in Altona, mit selbsttätiger Zuführungs- und Auflegevorrichtung des zu schneidenden Gutes, besonders für stärker eingetrocknete Blöcke, ist eine aus einem feststehenden und einem auf- und niedergehenden Messer bestehende Schneidevorrichtung vorgesehen, der durch den von dem beweglichen Messer betätigten, sowohl auf- und nieder-, als auch hin- und hergehenden Teil eines doppelrostartigen Tisches und ein vor diesem angeordnetes geneigtes, durch die Last des darauf liegenden Gutes fortbewegtes Förderband die zu schneidenden Leimblöcke zugeführt werden, während eine gleichfalls von dem beweglichen Messer beeinflußte, aus parallelen Schnüren bestehende, absatzweise bewegte Fördervorrichtung die geschnittenen Leimtafeln aufnimmt, weiterführt und auf den analog unter ihr fortbewegten Trockenrahmen niederlegt (D. R.-Patent Nr. 147636).

Ferner werden bei der Leimschneidemaschine von Albert Wolff in Coblenz mit selbsttätig weitergeschaltetem Trockennetz beliebig dicke Leimtafeln bei jedem Hin- und Hergange der Blöcke einzeln abgeschnitten und unmittelbar auf das Trockennetz abgelegt (D. R.-Patent Nr. 167037).

Bei der Leimschneidevorrichtung des D. R.-Patentes Nr. 168555 (Fr. Krebs in Frankfurt a. M.) wird ein mit dem Leimblock gefüllter, unten offener, mit einer verstellbaren Führungswand und einem automatisch nachgedrückten Kolben ausgestatteter Kolben über keilförmige Vertikalmesser und ein Horizontalmesser hin- und hergeführt.

Ohne Abfall werden in der Vorrichtung von Otto Koepff in Göppingen konsistente Tafeln von Gelatine oder dergl. hergestellt (D. R.-Patent Nr. 176470, österreichisches Patent Nr. 33510). Diese Vor-

richtung ist charakterisiert durch einen Abstreifdraht an der tiefsten Stelle der die geschnittenen Tafeln tragenden Walze und durch Hürden zur Aufnahme der Tafeln unmittelbar unter dieser Walze, welche in entgegengesetzter Richtung als das die Tafeln zur Walze tragende Tuch geführt werden.

Mit erhitzten Messern zerteilt die Firma Langhuk & Co. in Esslingen a. N. die auf Glasplatten hergestellten Gelatinefolien (D. R.-Patent Nr. 220138). Der zur Ausführung dieses Verfahrens geeignete Apparat besteht aus einem in der Spitze eines Lötkolbens drehbar angeordneten Kreismessers.

Eine große Anzahl von Leimtafeln auf einmal stellen Felix und Ernst Fischer dadurch her, daß sie Leimlösungen in filterpressenartigen Apparaten, in denen zwischen den einzelnen Abteilungen Kühlmittel zirkulieren, bis zum gelatinösen Zustand abkühlen (französisches Patent Nr. 329630).

Endlich sei hier auf die filterpressenartige, aus Kühlplatten und mit diesen verbundenen Formrahmen zusammengesetzte Vorrichtung zur Herstellung von Platten beliebiger Stärke aus Gelatine oder ähnlichen Stoffen oder flüssiger Seife hingewiesen, die den Gegenstand des D. R.-Patentes Nr. 189024 (Frankenthaler Kesselschmiede und Maschinenfabrik Kühnle, Kopp & Kausch A.-G. in Frankental i. d. Pf. und Ph. Schrauth jr. in Frankfurt a. M.) bildet. Die Formrahmen dieser Vorrichtung sind mit Muttern versehen, die zur Aufnahme hohler Schraubenspindeln dienen. Letztere können mittels einer Welle gleichzeitig verstellt werden, so daß durch Drehen der Welle der Abstand der Kühlplatten von einander verstellt wird.

Zum Aufreihen von Leimtafeln dient die Maschine von Franz Gerber in Landshut (Bayern), bei der ein mit einseitig offenem Oehr versehener Stichel hin- und herbewegt wird und hierbei mit seinem Oehr einen Faden erfaßt und durch die aufzureihenden Tafeln hindurchzieht oder stößt (D. R.-Patent Nr. 63356, schweizerisches Patent Nr. 3517).

Zur Gewinnung von flüssig bleibendem Leim hat man den Leim in Säuren (Essigsäure, Salpetersäure) oder Alkalien (Aetznatron, Aetzkali oder Kalkmilch) gelöst.

Ferner zeigt die Patentliteratur die folgenden Vorschläge.

So hat Joseph Horadam in Düsseldorf empfohlen, zu diesem Zwecke den Leimlösungen Chlorkalzium oder Chlormagnesium zuzusetzen (D. R.-Patent Nr. 22269).

Eine haltbare und geruchfreie Leimgallerte erzeugt Erich Brand in Rostock dadurch, daß er dem siedend heißen Leimwasser ein Gemisch von wässeriger Boraxlösung und Potasche zusetzt (D. R.-Patent Nr. 71488.)

Sulfocyanate (Rhodanate, insbes. Rhodanammonium) sollen nach Gustav Goldschmidt in Berlin in einer Menge von 5—7% den Leim nach 4—5 Tagen in flüssige und haltbare Form überführen (D. R.-Patent Nr. 74575.)

Schnell trocknend und besonders zur Herstellung photographischer Positive geeignet soll der „Wieseïn" benannte flüssige Leim sein, der nach Vorschrift des D. R.-Patentes Nr. 77103 (Emil Wiese in Hamburg) durch Lösen von Chloralhydrat und Leim in Wasser entsteht. Der genannte Erfinder mischte zu dem beregten Zwecke auch den Leim mit Wasser, Chloralhydrat, Ammoniumrhodanat, Borsäure, Zinkchlorat und Zinksulfat (britisches Patent Nr. 2079/1894).

Leim, Sirup, Terpentin und Leinöl sind die Bestandteile der halbflüssigen Leimmasse gemäß der britischen Patentschrift Nr. 7283/1893 (Frederic Hess).

Ferner wendet Eduard James Mills in Glasgow gelöschten Kalk oder die anderen Erdalkalihydroxyde oder -Karbonate bei gewöhnlicher Temperatur an (britisches Patent Nr. 17536/1896).

Salizylsaures Natron, Salizylsäure, Benzoesäure und Nelkenöl setzt sodann Ernst Emanuel Eduard Martens in Neustadt (Holstein) der Mischung von Wasser und Leim zu, bevor sie auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Leimes erhitzt (britisches Patent Nr. 17370/1896). Ein anderer Vorschlag Martens ging dahin, neben salizylsaurem Natron Benzolderivate anzuwenden (britisches Patent Nr. 17370/1896 Neuausgabe).

Glyzerin und eventuell Ammonchlorid oder Salpeter verwenden Eduard Schmahl und Fritz Feller in Berlin zur Erzeugung flüssigbleibenden Leimes (britisches Patent Nr. 14936/1895).

Ferner fand die Firma The Arabol M'F'G Co. in New-York (Dr. Friedr. Supf in New-York), daß die wasserlöslichen Salze organischer Sulfosäuren und ihrer Derivate (Polysulfosäuren, Amidosulfosäuren, Oxysulfosäuren, Naphthalinsulfosäuren) eine verflüssigende Wirkung auf Leim, Gelatine, Agar-Agar, Kasein, Stärke und Dextrin ausüben (D. R.-Patent Nr. 212346, österreichisches Patent Nr. 43464, französisches Patent Nr. 394173, amerikanisches Patent Nr. 974448). In der letztgenannten Patentschrift ist auch noch der Zusatz von Alkohol und/oder Formaldehyd empfohlen.

Flüssig, bezw. durch Wärme leicht zu verflüssigen, nach dem Eintrocknen aber in heißem Wasser unlöslich werdend ist der Klebestoff, den man nach Dr. D. Morck in Wiesbaden durch Zumischen flüchtiger Säuren (Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure) zu mit Formaldehyd behandeltem Leim erhält (D. R.-Patent Nr. 131494).

Neutrale bei gewöhnlicher Temperatur und bei 0° beständige, nicht faulende Gelatinelösungen werden nach der Erfindung von Jean Charles Georges Larguier des Baucels (französisches Patent Nr. 380410) durch Zusatz neutraler Salze wie Nitrate des Kalziums, Magnesiums, Zinks, Kupfers, Mangans im Gemisch mit Alkohol oder Azeton und Wasser erhalten.

In kaltem Zustande verwendbar soll endlich das in folgender Weise von Emil Pollak in Wien (österreichisches Patent Nr. 197) hergestellte Leimpräparat sein. Man bringt Leim oder eine Leimlösung (1 Teil Leim auf 3 Teile Wasser) unter Umrühren in eine durch Kochen hergestellte wässrige Lösung von Kolophonium (etwa 40 Teile) oder ähnlichem Harz und Soda (etwa 30 Teile) — ungefähr 30—50% Leim auf 70 bis 50% der zuletzt genannten Lösung — ein.

Um Gelatine in leicht lösliche Form zu bringen preßt Ernest Samuel Spencer in London die feste Gelatine in gekörntem bezw. gestoßenem Zustande derart, daß aus den Körnern dünne Blättchen oder Schuppen entstehen (D. R.-Patent Nr. 79400).

Hier ist auch des Leimtopfes zu gedenken, in dem es möglich ist, den gekochten Leim zum augenblicklichen Gebrauch in flüssigem Zustande zu erhalten (D. R.-Patent Nr. 139583, Wesmore Glue Tank Company in Toledo (V. St. A.). Dieser Leimtopf ist dadurch ausgezeichnet, daß er in einem seiner Form angepaßten Wasserbade angeordnet ist und ein Abzugsrohr mit Hahnküken trägt, das durch das Wasserbad nach außen führt. Gleichzeitig ist der Topf mit einem durch den Deckel der beiden Gefäße hindurchziehenden, mit abnehmbaren Kurbelgriff versehenen Rührwerk mit Armen ausgestattet. Einen mit Wasserbad umgebenen Leimtopf zeigte bereits die britische Patentschrift Nr. 22416/1895 (J. Lewis Dubois in Stamford Hill).

Mit einem Dampfmantel ist der rotierende Schmelzkessel für Leim von James Rowe in Chicago umgeben (britisches Patent Nr. 17022/1899).



Zum Schluß sei hier noch auf das D. R.-Patent Nr. 175352 (C. C. Schirm in Berlin) hingewiesen, gemäß welchem eine Leimformmasse aus mit Salicylsäure versetztem Glyzerinleim und einer in der Wärme zugerührten Lösung von Guttapercha oder Kautschuk in Leinöl entsteht.

Die folgenden Vorschläge betreffen die Verarbeitung von Gelatine zu brauchbaren Körpern für verschiedene Zwecke.

Ein Verfahren zur Herstellung von in heißem Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen Gelatineplatten oder -Folien und von photographischen Gelatinetrockenplatten ist von der Chemischen Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin ausgearbeitet worden. Es besteht darin, daß man Formaldehyd gasförmig oder in Lösung auf die Platten oder Folien zur Einwirkung bringt. Eventuell kann man den Aldehyd auch auf die zur Bereitung der genannten Gegenstände dienenden Gelatinelösungen einwirken lassen. Später fand die genannte Firma, daß man den Formaldehyd auch durch andere Aldehyde, insbesondere durch Azetaldehyd und Acrolein ersetzen kann (D. R.-Patent Nr. 91505, 95270, 116446 und 116800, britisches Patent Nr. 4696/1894).

Um Gelatinefolien mit einer irisierenden Schicht überziehen zu können, versieht sie E. Heusch in Paris vor dem Eintauchen in das Irisirbad mit einem Isolierüberzug von Kreide, Baryt, Metallbronze, Holzfaserstoff, Zinkweiß oder dgl. (D. R.-Patent Nr. 113114).

Röhren oder Hohlkörper aus Gelatine werden nach dem Verfahren des D. R.-Patentes Nr. 122068 (Vereinigte Gelatine- und Gelatoidfolien- und Flitterfabriken A.-G. in Hanau a. M.) dadurch in einfacher und billiger Weise erzeugt, daß man eine massive oder hohle Gummischnur mit Gelatinelösung überzieht, trocknen läßt und dann die Gummischnur durch Ziehen an beiden Enden scharf streckt, wodurch die Schnur in ihrem Durchmesser verjüngt wird und ein Abspringen der getrockneten Gelatinrohre erzielt wird. Man kann auch ein Gummirohr oder eine an einem Ende geschlossene Gummihülse aufblasen, in diesem Zustande mit der Gelatinelösung überziehen und nach dem Trocknen der Letzteren evakuieren.

Der Glanz schwarzer, mit Hilfe von Nigrosin hergestellter Gelatinekörper wird nach der Erfindung von Dr. Max Klett und Dr. Rudolf Speidel in Langfuhr-Danzig dadurch haltbar gemacht, daß der Gelatinelösung vor dem Ausgießen geringe (0,05 %) Mengen Hexamethylentetramin zugesetzt werden (D. R.-Patent Nr. 123814).

Perlmutterglanz kann man auf Gelatinefolien in der Weise erzeugen, daß man die wässrige Gelatinelösung mit Bromammonium versetzt und das nach dem Trocknen erhaltene Produkt in eine Silbernitratlösung taucht, worauf es nochmals getrocknet, in eine klare Kollodiumlösung getaucht und endlich zum dritten Male getrocknet wird (D. R.-Patent Nr. 126675, H. A. Poussolle in Paris).

Auf sichere, bequeme und schnelle Weise will die Erste Offenbacher Gelatine-Folien-Fabrik, Koch & Liebmann in Offenbach a. M. unlösliche Gelatinefolien auf Glasplatten herstellen, indem sie die Glasplatten etwa mit Sodalösung, Holzasche und Talkum reinigt, in erwärmtem Zustande durch eine Lösung von Kautschuk in Benzin zieht und durch Eintauchen in Gelatinelösung mit einem Ueberzug versieht, der nach dem Trocknen mehrere Stunden in üblicher Weise in eine Lösung von essigsaurer Tonerde eingetaucht wird. Hierbei bleibt der Ueberzug an dem Glas haften, wird nochmals getrocknet und nun leicht und sicher von der Glasplatte abgezogen (D. R.-Patent Nr. 128035).

Formaldehyd, Acrolein oder Chromverbindungen läßt Dr. Hans Rumpel in Breslau auf selbständige Gelatinegebilde zwecks Härtung ohne Gestaltänderung in Lösungen von Alkohol, Aether, Azeton oder dgl. einwirken (D. R.-Patent Nr. 167318).

Dünndarmkapseln zur Aufnahme von Medikamenten, die erst im Dünndarm resorbiert werden sollen, erhält man durch Behandeln von Gelatinekapseln mit einer Formaldehydlösung (oder einer Allylaldehyd-(Acrolein)-lösung) oder Kaliumbichromatlösung und darauf folgende Belichtung. (C. Friedrich Hausmann in St. Gallen, D. R.-Patente Nr. 85807 und 124678).

Vielfarbige Gelatinetafeln erzeugen Frederick Blenkins in Greenwich und Frederic George Bate in London, indem sie die Farbstoffe der noch feuchten Gelatine zusetzen (britisches Patent Nr. 24442/1894).

Referate.

J. v. Wiesner: Ueber die chemische Beschaffenheit des Milchsaftes von Euphorbia-Arten. (Monatshefte f. Chemie 33, S. 461—483 [1912].

Der Verfasser unterzog die Milchsäfte einiger Euphorbiaarten einer chemischen Untersuchung. Der Latex von Euphorbia Cyparissias enthielt 72,13 % Wasser, 2,73 % Kautschuk, 15,72 % Harz; Euphorbia platyphylla L. enthielt 77,23 % Wasser, 0,73 % Kautschuk, 8,12 % Harz; Euphorbia lactiflua Philippi enthielt 70,82 % Wasser, 3,88 % Kautschuk; der Harzgehalt wechselte.

F. Frank: Von der Rohkautschukaufbereitung. (Chemische Industrie 35, S. 339 [1912].)

Das alte Kautschukaufbereitungsverfahren der Sammler Brasiliens, der Räucherungsprozeß, ist nur noch in den Urwäldern angängig, wo der Eingeborene gezwungen ist, mit den primitivsten Hilfsmitteln zu arbeiten. Die Wertschätzung des Wildparas ist dadurch begründet, daß dieser Kautschuk von wirklich alten, zum Teil von recht alten Bäumen stammt, die sich im Walde langsam aber kräftig entwickeln konnten und niemals vor der wirklichen Saftreife angezapft wurden. Ferner sind die Bedingungen für die Erzeugung einer ersten Qualität hier durch die geübten und rein mechanisch tätigen Handarbeiter gegeben. Der Räucherungsprozeß schließt alle Vorteile eines idealen Kautschukaufbereitungsverfahrens in sich, da in gleichmäßigster und feinster Verteilung alle Bestandteile des Latex vom Abscheidungsmittel durchdrungen zur Koagulation gelangen. Das Eiweiß wird so gut wie nicht zersetzt, soweit aber eine solche Zersetzung oder deren Anfänge doch durch die Chemikalien unvermeidlich ist, wird der weitere Zerfall durch chemische, enzymatische und bakterizide Wirkung dadurch verhindert, daß die schützenden und fäulnisverhindernden Rauchbestandteile in allen Teilen vorhanden sind Auch findet bei diesem Verfahren keine Trennung des Kautschuks vom Serum und den in diesem vorhandenen Salzen statt. Die Arbeitsweise der Sammler ist aber für die Plantagenbetriebe undurchführbar, da diese Industriestätten geworden sind. Durch die Arbeiten des Verfassers ist es gelungen, bis zu einem gewissen Grade den Vorgang der Räucherung aufzuklären und somit Grundlagen für die sich entwickelnde großindustrielle Plantagenwirtschaft zu schaffen. Es muß ein Verfahren gefunden werden, das in der gleichen Weise kautschukabscheidend, eiweißerhaltend und konservierend wirkt. Leider wurde 1898 von J. Parkin durch ungenügende Beobachtung des Koagulationsvorganges beim Räucherungsprozeß ein beliebiger Bestandteil des Rauches, die Essigsäure, als der die Koagulation bewirkende angesprochen. Sie wirkt zwar wie alle Säuren auf Hevea latex und vereinfacht auch die Arbeitsweise, ist aber aus dem Kautschuk schwer entfernbar und die gebildeten Azetate sind zum Teil bei der Vulkanisationstemperatur nicht beständig. Sie leitet Eiweißspaltung ein und endlich wird partiell der Kautschuk nicht voll verfestigt mit dem Koagulat abgeschieden und wirkt besonders im trockenen Produkt als Ursache des Klebrigwerdens. Von Aufbereitungsverfahren, die den Räucherungsprozeß nachahmen und eine großtechnische Verwendung desselben anstreben, sind das von Brown und Davidson und das von Kerkhove (tragbarer Räucherofen) zu nennen. Die Räuchertrommel stellt eine in einer Kammer eingeschlossene Holztrommel von relativ großem Umfange dar, die von schwelendem Rauch umgeben ist. Von oben fließt durch einen Spalt über ein Verteilungsbrettchen der Latex so langsam in die Kammer ein, daß er immer bei einer Umdrehung der Trommel verfestigt wird. Beim Räucherverfahren von

Derry (Brit. Pat. Nr. 6858/1911) wird die Kautschukmilch in großer Fläche feuchtem Rauche ausgesetzt. Shaw (Brit. Pat. Nr. 26870/1910) und Bridge (Da Costa Brit. Pat. Nr. 19730/1910) blasen in den verdünnten oder unverdünnten Latex vom Teer befreiten Rauch ein, unter gleichzeitiger Verwendung von Wasserdampf. Smith (Brit. Pat. Nr. 7433/1909) und Michie Golledge (1905) verwenden die Zentrifugalkraft zur Trennung des Kautschuks vom Serum. Das Deutsche Patent Nr. 189235 von Sandmann beruht auf der Wirkung der Flußsäure, die als Säure schon in kleinsten Mengen abscheidend und außerdem intensiv sterilisierend wirkt. Pahl (Deutsches Patent Nr. 237789) glaubt in der Wirkung der Kohlensäure das Koagulationsmittel des Rauches gefunden zu haben. Nach dem Verfahren von F. Frank und E. Marckwald für Ficus- uud Kickxiakautschuk setzt man dem mit Wasser verdünnten Latex Formalin, Purub etc. zu oder läßt die Milch durch einiges Stehen sauer werden. Dann gibt man sie in dünnem Strahl in einen großen Ueberschuß von stark siedendem Wasser. Nach Strauch (Kolonial-Blatt 1910 Nr. 12 und 13) gießt man die mit geeigneten Chemikalien versetzte Milch unverdünnt auf ein breites Brett mit erhabenen Rändern. Das Brett wirkt als halbdurchlässige Membrane, die große Oberfläche beschleunigt die Trocknung. Schulte vom Hofe gießt die Milch in eine viereckige Form und besprengt mit konz. Tanninlösung. Auf Ceylon und in Indien wird mit Essigsäure koaguliert. Nach Cockerill (Deutsches Patent Nr. 218927) soll die Abscheidung des Kautschuks auf elektrischem Wege vor sich gehen. Für Ficuskautschuk wird auf Sumatra dem frischen Latex etwas alter gekäster oder gerahmter, aber noch nicht verfestigter Kautschuk zugesetzt und dann wird er mit Ruten geschlagen. Der alte Rahm wirkt als Kontaktsubstanz und beschleunigt die Abscheidung ganz ungemein. Ferner bespricht der Verfasser die Trocknung des abgeschiedenen Kautschuks.

Ch. P. Fox: Apocynum oder indischer Hanfkautschuk. (India Rubber Journal 26, S. 1060 [1912].)

J. Ultée: Harzgehalt von Ficuskautschuk. (Gummizeitung 26, S. 1427 [1912].)

In Abhängigkeit von der Bodenbeschaffenheit. der Höhenlage, dem Alter der Bäume usw. zeigten Ficuskautschuke verschiedenen Herkommens wechselnden Harzgehalt. Z. B. enthielt Kautschuk von dreijährigen Stämmen 36,4%, der von 35jährigen 4,9% Harz.

F. W. Hinrichsen: Neuere Untersuchungen zur Chemie des Kautschuks. (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes. 1912, S. 37—52.)

Der Verfasser bespricht zunächst den Weltbedarf, die Produktion und die Preislage des Kautschuks. Er berichtet über die Aufbereitung des Rohkautschuks, dessen chemische Konstitution und wendet sich dann der Synthese des Kautschuks zu. Nach eingehender Besprechung der neueren Arbeiten auf dem Gebiete der Kautschukchemie teilt er Versuche mit, die im Kgl. Materialprüfungsamt mit unvulkanisierten Kautschukmischungen vorgenommen wurden. Die Proben wurden aus Kautschuk und Schwefel sowie Kautschuk, Schwefel und Bleioxyd hergestellt und in Form von Platten 1½ Jahr bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht und im Dunklen liegen gelassen. Die ursprünglichen Materialien zeigten nur Spuren von gebundenem Schwefel. Die Mischung Kautschuk und Schwefel ergab nach der Analyse bei 1½jähriger Lagerung im Dunkeln 0,10% gebundenen Schwefel, während die dem Licht ausgesetzte 0,32% enthielt. Die Probe Kautschuk, Schwefel und Bleioxyd enthielt nach der Lagerung im Dunkeln 0,24% gebundenen Schwefel, die dem Lichte ausgesetzte dagegen 1,03%. Damit ist bewiesen, daß mit der Zeit eine chemische Verbindung mit Schwefel auch schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

F. W. Hinrichsen: Aus der Chemie des Kautschuks. (Gummiztg. 26, S. 1408 [1912].)

Der Vortrag behandelt neuerdings im Kgl. Materialprüfungsamt ausgeführte Versuche über chemische Umsetzungen des Kautschuks, sowie die Analyse von Rohkautschuk und Kautschukwaren. Es wurden Verbindungen des Kautschuks mit den Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren hergestellt. Bei Behandlung des Kautschuktetrabromids mit alkoholischer Natronlauge bildet sich ein rotbrauner, bromfreier Körper, vermutlich ein neuer Kohlenwasserstoff. Das Einwirkungsprodukt von Kautschuk und Schwefelchlorür in Lösung liefert mit alkoholischer Natronlauge ein Sulfid. Zur Analyse des Rohkautschuk scheint ein neues Verfahren Aussicht auf Erfolg zu versprechen, das auf der Bromierung des Kautschuk in Chloroformlösung unter Eiskühlung und darauffolgende Fällung des Bromides mit Benzin beruht.

S. Frankenburg: Die Geschichte der kommerziellen Entwicklung des Kautschuks. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31, S. 416 bis 418 [1912].)

E. H. Frölich: Beiträge zur mechanischen Prüfung von Kautschukwaren. (Gummiztg. 26, S. 1050—1053 und 1090 bis 1094 [1912].)

K. Memmler: Mechanische Prüfungsverfahren für Weichgummi. (Verh. d Vereins z. Beförd. d. Gewerbefleißes 1912, S. 52—73.)

Gummianbau und -Handel im Amazonenstromgebiet. (Gummizeitg. 26, S 1366 [1912].)

Kautschukgewinnung und -Handel in den Vereinigten Malayenstaaten. (Gummiztg. 26, 1414—1415 [1912].)

Kautschukproduktion und Kautschukhandel in Kamerun. (Gummiztg. 26, S. 1416—1421 [1912].)

Die Ausfuhr der deutschen Gummiwaren-Industrie in den Jahren 1907—1911. (Gummiztg. 26, S. 1402—1407 [1912].)

G. Bode: Brauerschläuche und Flaschenscheiben. (Gummizeitg. 26, S. 1462—1463 [1912].)

F. Frank und E. Marckwald: Lagerung von Gummifäden. (Gummiztg. 26, S. 1063 [1912]) Ki.

S. R. Trotmann, Schäden und Mißfarben beim Fertigstellen von Spitzenware [Journ. Soc. Chem. Ind. 30. S. 1294—95 (1911)].

Kein Problem der ganzen Faserverarbeitung ist schwieriger zu lösen als die Feststellung der Ursache von Schäden und Farbfehlern in der fertigen Ware. Die Faser durchläuft vom Rohzustand bis zum kunstvollen Endprodukt eine Reihe von Stadien verschiedenster Bearbeitung. In jedem kann infolge unrichtiger Behandlung die Faser leiden, was zuweilen sofort sichtbar wird, oft aber auch erst im zweiten oder dritten Verarbeitungsstadium darnach sich zeigt, wo bereits ein einwandfreies Feststellen des Fehlers nicht mehr gut möglich ist. Mechanische Fehler in der Faser rühren meistens von ungleichmäßiger Arbeit der Wäscher oder ähnlicher Maschinen her, kommen auch gelegentlich von unbedachtsamem Sengen oder von während des Sengens zerstörtem Beschwermaterial, von Spannungen bei unrichtigem Falsen oder teilweiser Mercerisation bei unbeaufsichtigter Laugenbehandlung. Schädigungen durch chemische Agentien entstehen meistens dadurch, daß unvollkommen ausgewaschene Bestandteile des ersten Bades mit denen des zweiten reagieren. So bewirken durch Soda unvollständig entfernte Albuminoide beim Zusammentreffen mit Chlor eine Schwächung der Faser, ebenso Metalloxyde, welche die Bleichflüssigkeit katalysieren, die Faser oberflächlich oxydieren und Oxyzellulose erzeugen. Säureschädigungen kommen nur bei Material vor, welches kalandert ist. Durch unvollständige Alkalibehandlung nicht entfernte Unreinigkeiten zeigen sich oberflächlich erst nach einiger Zeit, ebenso Mineralöle. In den verschiedenen Verarbeitungsstufen kann also die Faser größere oder kleinere Anomalien erfahren, welche sich schließlich am Ende in einem fehlerhaften Produkt ausdrücken. Aber auch die Fertigstellung der Ware zum Verkaufsprodukt bietet noch eine Quelle zahlreicher Fehlerursachen. Da ist vor allem das Entstehen von Mißfarbe oder das Schwächen der Faser durch den Gebrauch schlechter Stärke oder Gelatine zu erwähnen. Da Stärke oft mit Schwefligsäure gebleicht wird, so ist infolge mangelhaften Auswaschens zuweilen noch von dieser Säure, gelegentlich auch daraus entstandene Schwefelsäure vorhanden, von der geringe Mengen genügen, um die Stärke der Faser deutlich zu vermindern. Außerdem wirkt aber die Säure auf das zum Bläuen verwendete Ultramarin ein unter Schwefelwasserstoffentwicklung, wodurch die von der Bläue verdeckte Mißfarbe wieder erscheint. Besonders gefährlich sind die Stärkesorten, die außer Dextrin auch Dextrose enthalten. Mit Säure entsteht dann beim Trocknen oder Kalandern braunes Karamal. Auch mufflig gewordene Stärke gibt Anlaß zu Fehlerbildungen, ebenso Gelatine, die bei hohem Stickstoffgehalt oder Peptongehalt hygroskopisch ist und zur Schimmelbildung neigt. Diese Schädigung der Faser durch Bakterientätigkeit verdient noch besondere Erwähnung. Ungereinigte Baumwolle ist feucht ja leicht durch Bakterien angreifbar. Die Faser erleidet eine Schwächung, so daß sie den Beanspruchungen in den verschiedenen Prozessen der Verarbeitung nicht mehr standhalten kann. Ferner finden die Bakterien im Bleichraum auf der Faser in der feuchten, warmen Atmosphäre günstige Gelegenheit, die Faser zu beeinträchtigen. Besonders aber ist in den letzten Stadien der Verarbeitung eine solche Schädigung des Gewebes durch Bakterien erwiesen, indem gelegentlich ganze Schimmelpilzkulturen das Gewebe durchsetzen. Ferner können auch die Bläumaterialien, vor allem Ultramarin, dann auch Smalte, Preußischblau oder Anilinfarben irgend einer Art mit schlecht ausgewaschenem Alkali oder mit Säure unter Bildung von Mißfarben reagieren. So wird Ultramarin mit Säure Schwefelwasserstoff entwickeln, der bei Gegenwart von Metallen, wie Eisen, Blei und Zinn durch Bildung von Metallsulfid immer Bräunung hervorruft. Schließlich genügt oft Säure allein, welche die Metalle löst, Mißfarben aller Art, besonders allerdings durch nachträgliche Sulfidbildung hervorzurufen. Dann zeigt gewisse Ware oft Anilinflecken, gewöhnlich an den äußeren Falten, die meistens daher rühren, daß sie neben mit Anilinschwarz gefärbten Stücken gelagert wurde. Diese blaßroten Flecken sehen indessen solchen, die von der Tätigkeit einer besonderen Bakterienart herrühren, sehr ähnlich und sind von ihnen schwer zu unterscheiden. **Friedr. Martin.**

Bücher-Besprechungen.

Die Appretur der Seiden-, Halbseiden- und Samtgewebe von **Walther Knepscher** in Krefeld. — Mit 24 Abbildungen. — (Bibliothek der gesamten Technik. Band 204). — Verlag von Dr. Max Jänecke in Leipzig. 1912. — Preis geb. Mk. 1.80.

Die unter dem Sammelnamen „Appretur" zusammengefaßten Arbeiten bei der Behandlung der Textilgewebe haben den Zweck, der Ware (nach ihrer Fertigstellung auf dem Webstuhl und in der Färberei) die für den Gebrauch unumgänglich nötig erscheinenden Eigenschaften Griff, Glanz, Festigkeit usw. zu geben. In der Seiden- und Samtindustrie sind es besonders die billigeren Erzeugnisse,

welche des Apprets bedürfen. Die Appreturarbeiten lassen sich wie folgt gruppieren: 1. Arbeiten, die eine Reinigung der Warenoberfläche herbeiführen (Sengen, Scheren, Bürsten); 2. Arbeiten, die eine Veränderung des Gefüges der Ware bezwecken (Imprägnieren mit Appretmasse, Brechen, Kalandern, Pressen); 3. Arbeiten, die das Aussehen der Warenoberfläche beeinflussen (Scheren, Rauhen, Kalandern, Pressen, Moirieren, Gaufrieren); 4. Arbeiten, die als Vorbereitung bezw. Abschluß der Appretur dienen (Aufbäumen, Messen, Legen etc.); 5. Zwischenarbeiten (Dämpfen, Einsprengen, Befeuchten mit Wasser). — Der Autor behandelt zunächst die Appreturmittel und ihre Bestimmung; hauptsächlich gebraucht werden: Kartoffelmehl, Dextrin, Leim, Gelatine, Tragant, Karaghenmoos, isländisches Moos, Gummi arabicum, Glyzerin usw.); daran schließt sich die Zubereitung der Appreturmassen, sowie die Erwähnung der neueren fertig zubereiteten Appreturpräparate, bes. der sogen. Apparatine (aufgeschlossene Stärke). — Weiterhin gibt dann Autor einen gedrängten Ueberblick über die bei Seide und Samt in Frage kommenden hauptsächlichsten Appreturarbeiten; er behandelt die Appretur der Seiden- und Halbseidengewebe (Aufbäumen, Sengen, Vorkalandern, Gummieren, Riegeln, Quetschen, Spritzen, Zwischenbrechen, Spannen, Kalandern, Kalorieren, Brechen, Pressen, Messen, Legen, Aufrollen, Verpacken), dann die Appretur der Florgewebe, der Seiden- und Samtbänder, zum Schluß noch besondere Appreturverfahren: Moirieren, Gaufrieren oder Pressen, wasserdichte Appretur, feuersichere Appretur, Perlimitationen, Veloutieren von Samt usw., Bandschneiden aus der Stückware. Ein ausführliches alphabetisches Sachregister ermöglicht ein rasches Nachschlagen und 24 Abbildungen erleichtern das Verständnis des Textes. Wir empfehlen das gut ausgestattete, preiswerte Buch allen Interessenten.

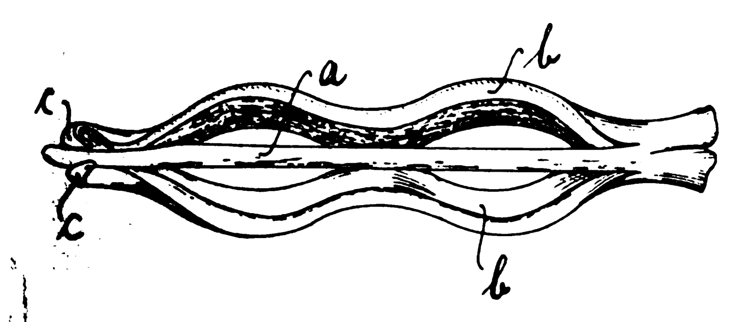
Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 438131. P. Girard. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fasern. Bisher hat man bei der Herstellung künstlicher Seide fortlaufende Fäden hergestellt, die durch Zwirnung vereinigt wurden und sich möglichst der natürlichen Seide nähern sollten. Man hat ferner Kunstseidenabfälle wie Schappen oder Bourretteseiden behandelt, um daraus verwebbare Fäden zu erzeugen. Diese Verfahren sind ziemlich teuer, weil sie verschiedene Manipulationen erfordern sowohl beim Zwirnen als beim Kämmen, um den Fäden die notwendige parallele Lage zu geben, die notwendig ist, wenn man die Fäden in der bei Schappe üblichen Weise behandelt. Die vorliegende Erfindung bezweckt, Gespinste herzustellen, die die übliche Stärke von Seidengespinsten von 1—3 Deniers oder von Baumwollgespinsten von $1^1/_2$ - 4 Deniers nicht überschreiten und daß die aus parallelen Lagen von Fäden bestehenden Gespinste ohne vorheriges Kämmen kontinuierlich oder selbsttätig arbeitenden Zwirnvorrichtungen zugeführt werden. Zu diesem Zwecke werden die künstlichen Fäden beliebiger Herkunft nach dem Heraustreten aus den Spinndüsen oder den Fällbädern in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen oder Haspel von je nach der gewünschten Länge der Lagen veränderlichem Umfange aufgewickelt. Hält man die Menge der aufgewickelten Fäden für genügend, so zerscheidet man die Fäden in einer oder mehreren Linien der Spule oder des Haspels. Man erhält so eine Lage gleicher und paralleler Fäden, die so lang sind, wie die ganze oder teilweise lineare Abwicklung der Spule oder des Haspels und so breit wie die Höhe des Zylinders, den sie vorher bildeten. Da die Fäden unter sich parallel sind, so können sie ohne weiteres Kämmen zu der Zwirnvorrichtung gegeben werden, wo sie wie Baumwolldochte oder Bourrette behandelt werden. S.

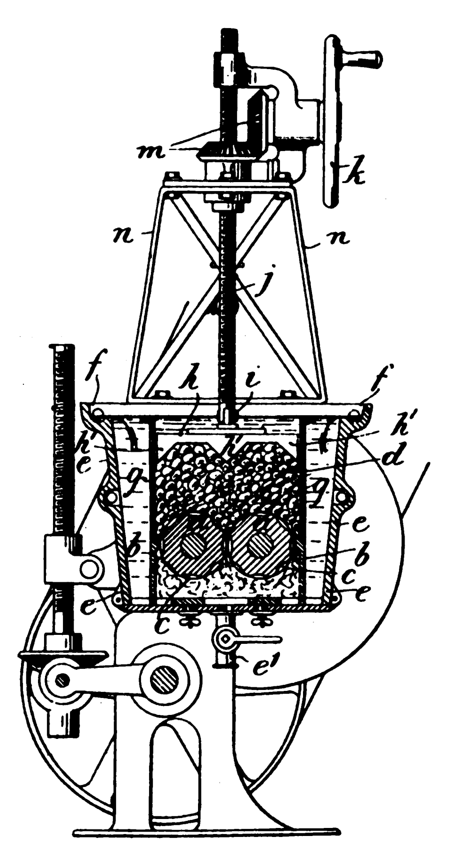
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 245994 vom 1. III. 1911. Ernst Dobler & Gebr. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Spangen mit Befestigungszunge aus einem einzigen Stück aus Zelluloid oder ähnlichem Material. Aus einem Stab, welcher ungefähr die Länge der Spange und je nach den Umständen einen runden oder vieleckigen Querschnitt besitzt, wird zunächst, zweckmäßig unter Erwärmung desselben, die zur Befestigung der Spange dienende Zunge a durch Ausschneiden oder Ausstoßen mittels eines Werkzeuges geformt, so daß sie an ihrem einen Ende noch



mit dem übrigen Teil des Stabes in Zusammenhang bleibt. Dieser übrige Teil wird hierauf in solcher Weise weiter bearbeitet, daß er die gewünschte Gestalt der fertigen Spange erhält. Bei der dargestellten Spange geschieht dies beispielsweise dadurch, daß der übrige Teil des Stabes der Länge nach in der Mitte geteilt wird, während man beide Enden zusammenläßt, und dann die voneinander getrennten Stabteil b, b nach beiden Seiten in die auf der Zeichnung dargestellte Form gebogen werden. Das Verschlußende wird sodann aufgeschlitzt und nach unten zu den Verschlußkrallen c, c, welche das freie Ende der Zunge a in sich aufnehmen, umgebogen. H.

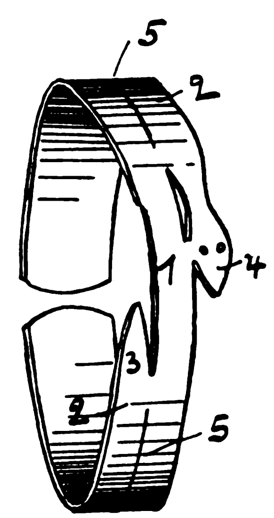
D. R.-Patent Nr. 246653 vom 14. XI. 1909. The British Murac Syndicate Ltd. und Morland Micholl Dessau in London. Maschine zum Waschen von Gummi, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. Gemäß der Erfindung ist eine Platte h bei i an dem Unterende einer Schraubenspindel j pendelnd aufgehängt. Die Schraubenspindel kann durch Handrad k und Getriebe m, m und mit ihr die Platte h gehoben und gesenkt werden. Die Spindel j und die Bewegungsvorrichtung k, m werden von dem Rahmen n, der oben an der Maschine befestigt ist, getragen. Die in Schwingungen versetzte Platte h erteilt dem Wasser eine wogende Bewegung, die ein Ansetzen von leichteren Unreinigkeiten in dem Behälter, wie es früher stattfand, verhindert oder dies Ansetzen wenigstens erheblich einschränkt, so daß die Fremdkörper in der Richtung der Pfeile mit dem abfließenden Wasser durch die Rinnen f entfernt werden. Die Platte h ist an der Unterseite zur besseren Führung des Gummis mit Rippen h¹ versehen; sie kann von beliebigem Querschnitt sein, hohl, gekrümmt oder eben, und kann genutet, gerieft oder mit einer Anzahl von Rippen oder Vorsprüngen versehen sein, die in der Länge- oder Querrichtung verlaufen. Die Platte kann auch durchlöchert und an den Kanten mit Gummistreifen versehen sein, die sich gegen die Wände des Behälters e legen, um die Gummistücke unter der Platte zurückzuhalten, während diese sich gleichzeitig auf und ab bewegen kann. Nach beendeter Behandlung wird der Gummi oberhalb der Walzen entfernt, indem die Platte h von dem Behälter fortgenommen wird. H.



D. R.-P. Nr. 248178 vom 21. XI. 1911. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk ähnlichen Substanz. Es gelingt, ein Gemisch ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie es unter verschiedenen Bedingungen aus den Destillationsprodukten der Steinkohle gewonnen werden kann, unter der Einwirkung von Natrium zum größten Teil in eine kautschukähnliche Substanz überzuführen, wobei die übrigen Kohlenwasserstoffe entweder nicht verändert werden oder mit Natrium leicht abscheidbare Metallverbindungen bilden. Derartige Gemische lassen sich ebensowohl aus dem bei der Destillation des Steinkohlenteers oder dem im Kokereibetrieb direkt gewonnenen Rohbenzol, und zwar dem sogenannten Benzolvorlauf durch fraktionierte Destillation abscheiden, als auch andererseits aus dem durch Kompression oder Absorption oder Abkühlung oder durch Vereinigung dieser Methoden in bekannter Weise gewonnenen Produkte auf dem gleichen Wege erhalten. In beiden Produkten dürfte nach den Angaben der Literatur (s. z. B. Meyer-Jakobsohn, Lehrbuch der organ. Chem., Bd. I, 1907, Teil I, Seite 884) 1,3 Butadien enthalten sein, welchem vermutlich die Kautschukbildung zuzuschreiben ist, daneben finden sich aber auch in diesem Produkt Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Bindung; ferner das von Kraemer und Spilker (Ber. d. deutschen Chem. Ges. 29, 552 [1896]) als zyklischer ungesättigter Kohlenwasserstoff erkannte Cyklopentadien und endlich Kohlenwasserstoffe mit ungesättigtem Charakter unbekannter Konstitution. Rohbenzolvorlauf z. B., welcher zuvor nach bekannten Methoden vom Schwefelkohlenstoff befreit worden ist, wird der fraktionierten Destillation unterworfen, und diese unter Anwendung einer Kühlertemperatur von mindestens —10° C. so lange fortgesetzt, bis die übergehenden Dämpfe eine Temperatur von 25° C. aufweisen. Hierauf werden 100 Teile des Destillates mit 2 Teilen Natrium, welches zweckmäßig in Form von Draht oder Band anzuwenden ist,

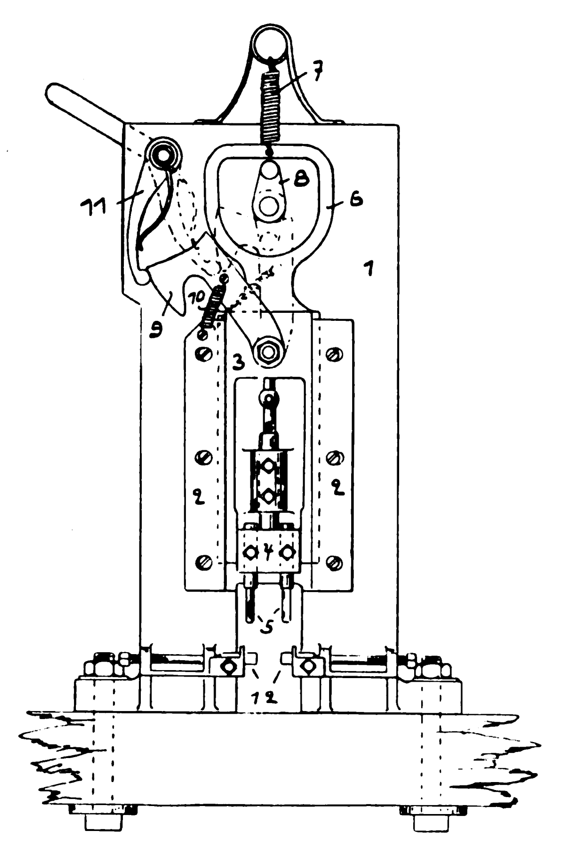
versetzt und bei Tagestemperatur sich selbst überlassen. Nach kurzer Zeit erfolgt die Abscheidung der Natriumverbindungen der Azetylenkohlenwasserstoffe in Form eines weißen bis gelbbraunen Pulvers, welches sich leicht zu Boden setzt, worauf die Polymerisation der übrigen Kohlenwasserstoffe beginnt und schließlich den Inhalt des Gefäßes in eine gallertartige Masse verwandelt. Sobald keine weitere Verdickung der letzteren mehr erfolgt, verdünnt man das Ganze mit Benzol, entfernt durch Dekantieren oder Filtrieren die Natriumverbindungen und fällt den Kautschuk mit Alkohol aus der Benzollösung. Die Gegenwart von geringen Mengen Ammoniak beschleunigt die Polymerisation. K.

D. R.-Patent Nr. 248399 vom 24. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Polymerisation des in Kautschuk oder kautschukähnliche Substanzen überzuführenden Butadiens, seiner Homologen und Analogen. Es wurde gefunden, daß die Polymerisation der genannten Kohlenwasserstoffe sich dadurch beschleunigen läßt, daß man diese Reaktion unter Zusatz von natürlichem Kautschuk oder kautschukartigen Substanzen ausführt. Man fügt z. B. zu 100 Teilen der kautschukartigen Masse, die mit Hilfe von Natrium aus Butadien erhalten worden ist, 100 Teile durch Abkühlung verflüssigtes Butadien und überläßt die Masse sich selbst. Nach einiger Zeit ist quantitative Polymerisation erfolgt. — Zu 1000 Teilen des durch Polymerisation von β-γ-Dimethylbutadien erhaltenen Produkts, gibt man 1000 Teile Dimethylbutadien. Der Kohlenwasserstoff wird völlig von dem Kautschuk aufgesaugt. Man erwärmt nun die Masse 4 Wochen lang im geschlossenen Gefäß auf 70°; nach dieser Zeit ist der Kohlenwasserstoff verschwunden, und man erhält ausschließlich die kautschukartige Substanz. K.



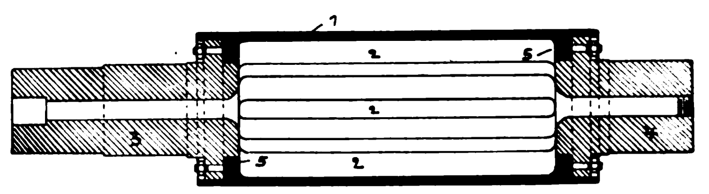
Oesterr. Patent Nr. 52919. Brüder Lux, Erste Prager Zelluloidkammfabrik in Prag. Verfahren zur Herstellung von Imitationsschlangen aus Zelluloid. Aus einer Zelluloidplatte wird ein Streifen ausgestanzt, der aus einem mittleren Längsteil 1 und kürzeren Seitenteilen 2 besteht, die von den Enden des Mittelteils 1 bis nahe zur Mitte reichen. Die Enden 3 und 4 sind dem Schlangenschwanz bezw. Schlangenkopf entsprechend geformt. Vorteilhaft sind die Seitenteile von dem Mittelteil durch Rillen 5 oder Schlitze getrennt. Der Streifen wird erwärmt und dann ringförmig zusammengebogen. H.

Oesterr. Patent Nr. 53216. Abraham Grünberg in Brody (Galizien). Vorrichtung zur Herstellung von Zahnstochern aus Federkielen. Am Ständer 1 sind nachstellbare Führungsleisten 2 vorgesehen, welche einem Kreuzkopf 3 zur Führung dienen, an dem ein Messerkopf 4 mit zwei Messern 5 befestigt ist. Der obere Teil des Kreuzkopfes ist als Rahmen 6 ausgebildet, welcher mittels Schraubenfeder 7 nach oben gezogen wird und in der dargestellten Stellung die unbehinderte Drehung der ständig umlaufenden Kurbel 8 gestattet. An dem Kreuzkopf 3 ist ein Schaltstück 9 drehbar gelagert, das durch Feder 10 in die veranschaulichte Lage gezogen wird und mittels eines Hebels 11, der mit einem Tritthebel verbunden ist, in die vertikale Lage, welche gestrichelt angedeutet ist, gedreht werden kann. Hierdurch kommt das Schaltstück in die Bahn der Kurbel 8, so daß der Kreuzkopf abwärts bewegt wird. Hierbei schneiden die Messer 5 die auf einstellbare Auflager 12 gebrachten Federkiele in der erforderlichen Weise zu. H.



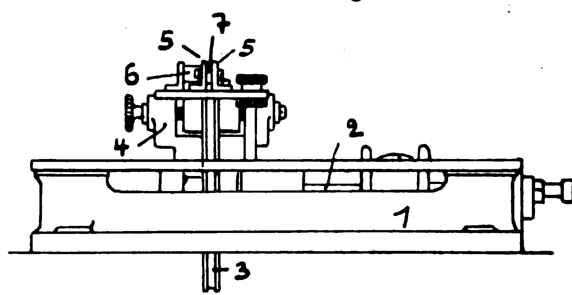
Schweizerisches Patent Nr. 53969. Stephan Radványi-Riegler und Béla Linder in Budapest (Ungarn). Verfahren zur Herstellung einer widerstandsfähigen Papiermasse für industrielle Zwecke. Papier wird in kaltem Wasser geweicht, dann in heißem Wasser aufgekocht, abermals geweicht, zerschlissen, ausgepreßt, wieder fein zerrieben und der so erhaltenen Masse wird unter fortwährendem Kneten nacheinander Leim und Stärke beigemischt, bis sich die Masse zusammenballt, worauf man noch Wasserglas, Chlorzink und Zinkoxyd hinzugibt und das Ganze zu Formstücken verarbeitet. K.

Französ. Patent Nr. 435868. Société A. Olier & Cie. in Frankreich. Walze für Maschinen zum Bearbeiten von Kautschuk, Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Der



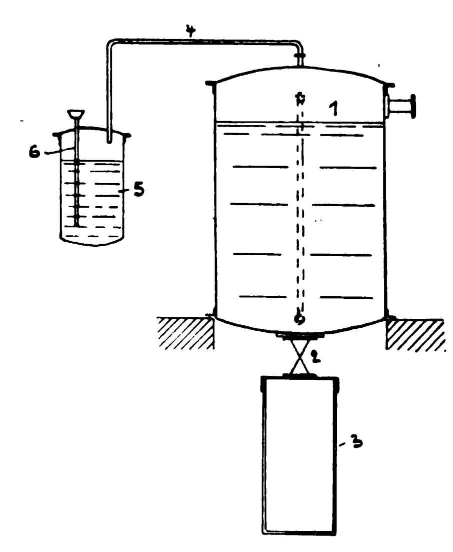
Walzenkörper 1 besteht aus einem dünnwandigen Zylinder, der durch innere radiale Rippen 2 verstärkt ist. Die Zapfen 3 und 4 passen genau in Ausdrehungen an den Enden des Körpers 1 und sind an inneren Flanschen 5 mittels Schrauben befestigt. H.

Französ. Patent Nr. 436521. Émile-Médéric Bossuet in Frankreich. Maschine zum Ebenen der Seitenflächen von Fischbeinstäben. In einem Tisch 1 ist eine Welle 2 gelagert, welche eine Schleifscheibe 3 trägt. Auf dem Tisch befindet



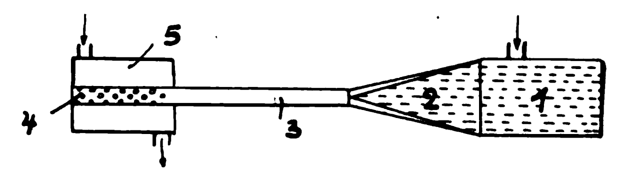
sich ein einstellbarer Halter 4 mit Führungsplatten 5, die durch eine Bandfeder 6 gegen einander gedrückt und durch eine Leiste 7 entsprechend der Dicke des Fischbeinstabes getrennt werden. Beim Hindurchführen zwischen Platten 5 unterhalb Leiste 7 werden die Fischbeinstäbe durch Scheibe 3 völlig eben geschliffen. H.

Französ. Patent Nr. 436538. Ernst Ichenhäuser in Deutschland. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung massiver Körper aus plastischen Massen, besonders Aze-



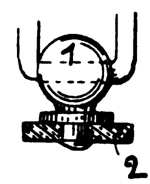
tylzellulose. In einem völlig geschlossenen Kessel 1 befindet sich eine Lösung von Azetylzellulose in Azeton. Am Boden des Kessels sind mittels Hähne 2 Formen 3 angeschlossen, welche aus porösem Material hergestellt sind. Um eine Verdampfung des Lösungsmittels im Kessel 1 zu verhindern, ist dieser durch Rohr 4 mit einem Behälter 5 verbunden, welcher Azeton enthält. In diesen kann Luft nur durch ein unterhalb des Flüssigkeitsspiegels mündendes Rohr 6 eintreten, muß daher die Flüssigkeit passieren. Beim Oeffnen von Hahn 2 füllt sich die Form 3 mit der Flüssigkeit; das Lösungsmittel verdampft durch die Formwandungen hindurch, so daß die Azetylzellulose erstarrt. In dem Maße wie das Volumen des Forminhalts abnimmt, fließt weitere Flüssigkeit nach, bis die Form völlig mit Masse gefüllt ist. Das Verdampfen des Lösungsmittels kann durch einen Strom warmer Luft, der die Form umspült, beschleunigt werden. H.

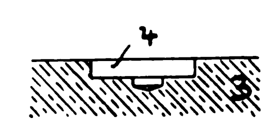
Französisches Patent Nr. 436895. Société Bonnand Frères in Frankreich. Verfahren zum Formen von Gegenständen aus Zelluloid oder ähnlichen Massen. Auf einer Platte 1 wird ein Zelluloidstreifen erweicht, indem aus zahlreichen



feinen Oeffnungen Dampf auf ihn gespritzt wird. Der Streifen wird sodann auf eine Platte 2 geschoben, die in eine Form 3, z. B. ein Rohr, übergeht. Auf dieser Platte 2 rollt sich der passend zugeschnittene Streifen zu einem der Form 3 entsprechenden Rohr zusammen. Das Ende 4 der Form 3 ist von einem Kühler 5 umgeben und mit Löchern versehen, durch welche das im Kühler enthaltene Wasser auf das geformte Rohr treten kann, so daß dieses erstarrt. H.

Französisches Patent Nr. 436980. Victor Tronchet in Frankreich. Verfahren zum Befestigen von Metallteilen an Zelluloidgegenständen. An dem Metallteil 1 wird eine Zelluloidscheibe 2 angenietet oder in ähnlicher Weise befestigt. Der



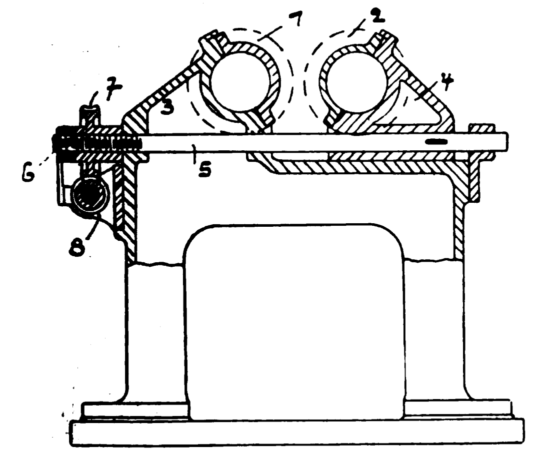


Zelluloidgegenstand 3 wird mit einer Aussparung 4 versehen, in welche die Scheibe 2 genau paßt, so daß nur der Metallteil aus der Fläche des Gegenstandes herausragt. Hierauf wird die Scheibe 2 in der Aussparung 4 mittels eines Klebemittels mit dem Gegenstand 3 verbunden. H.

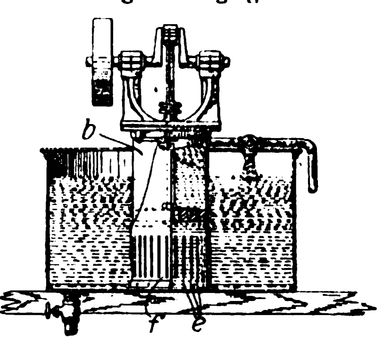
Britisches Patent Nr. 28489/1910. Walter Edwin Windsor Richards in London. Regenerierung und Nutzbarmachung von Altkautschuk. Ein Gemisch von Altkautschuk und Asbest wird in zerkleinertem Zustande vor seiner Formung und dem Zusatze von Schwefel unter Umrühren so hoch erhitzt, bis der Kautschuk schmilzt, dann mit Schwefel versetzt. geformt und vulkanisiert. Will man Kautschuk aus einem derartigen Gemisch regenerieren, so wird das Gemisch mit einem Lösungsmittel für den Kautschuk behandelt und die Kautschuklösung abgeschieden. K.

Britisches Patent Nr. 1124/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Herstellung von Kautschuk. Die Polymerisierung des Butadiens, seiner Homologen und Substitutionsprodukte wird durch Zusatz organischer Substanzen wie Stärke, Harnstoff, Eiweiß, Blutserum, Glyzerin und dergl. gefördert. K.

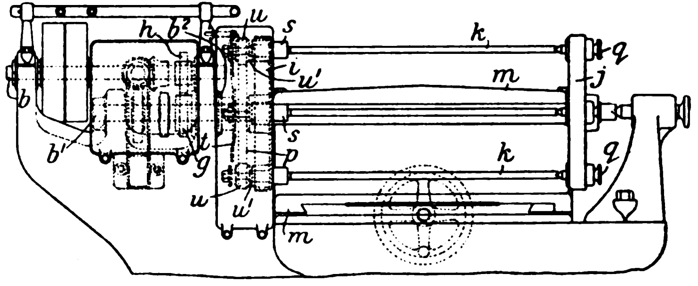
Britisches Patent Nr. 5258 v. J. 1911. Edward Stephenson in Westminster. Walzwerk für Kautschuk. Das Lager 3 der Walze 1 ist an dem Maschinengestell fest, während Lager 4 der beweglichen Walze 2 auf einer Führung am Gestell verschiebbar ist. Unterhalb des Lagers 3 ist an jedem Walzenende eine Stahlspindel 5 durch das Maschinengestell geführt, die am Lager 4 mittels eines Keils befestigt ist. Diese Spindeln nehmen den Walzdruck auf und dienen gleichzeitig zum Einstellen von Walze 2, indem ein auf das vordere, mit Gewinde versehene Ende 6 der Spindel gesetztes Schneckenrad 7, dessen Nabe als Mutter ausgebildet ist, durch eine Schnecke 8 gedreht wird. Zwischen dem Lager 4 und einer auf die Spindel 5 geschraubten Mutter kann eine Schraubenfeder angeordnet sein, welche ein Nachgeben der Walze 2 bei übermäßigem Widerstande gestattet. H.



Britisches Patent Nr. 2526 v. J. 1911. Harold Nathaniel d'Amer Drew in Prahrau (Victoria), Australien. Maschine zum Auflösen von Kautschuk. In einem geschlossenen Behälter, der den zerkleinerten Kautschuk und das Lösungsmittel aufnimmt, ist ein Zylinder b angeordnet, in dem sich ein Kolben mit selbsttätigen Ventilen auf- und abwärts bewegt. Der Zylinder b ist unten mit Längsschlitzen e versehen und wird von einem gleichartig geschlitzten Zylinder f umgeben, der zur Verstellung der Schlitzbreite auf dem Zylinder b gedreht werden kann. An Stelle der Schitze kann Drahtgewebe verwendet werden. Die Kautschukstücke und das Lösngsmittel werden beim Aufwärtshube des Kolbens durch die Schlitze gesaugt, gelangen beim Abwärtshube durch die Kolbenventile über den Kolben und beim nächsten Aufwärtshube durch ein oben am Zylinder b angeschlossenes Rohr in den Behälter wieder zurück. H.

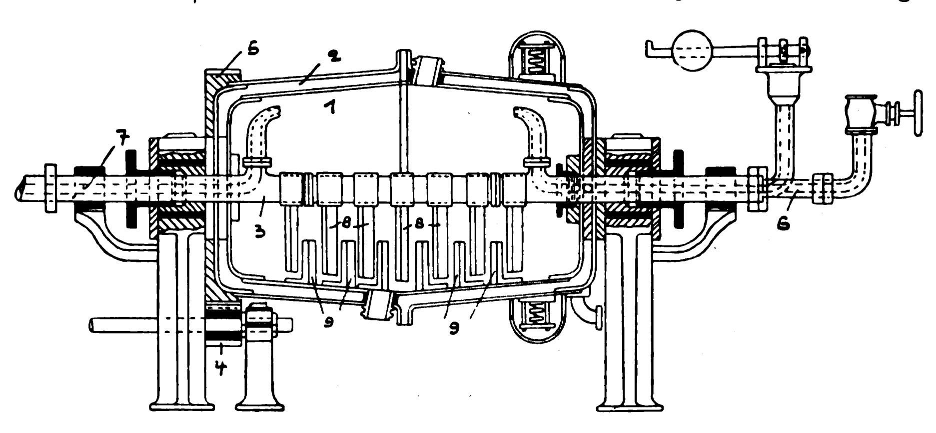


Britisches Patent Nr. 3050 v. J. 1911. Robert Bridge in Castleton (Lancashire) Engl. Maschine zum Schneiden von Kautschukringen aus Schläuchen. Mehrere Schlauchdorne k sind auswechselbar an den Platten i, j befestigt, welche absatzweise gedreht werden und die auf den Dornen befindlichen Kautschukschläuche zur Schneidstelle befördern. Die Dorne werden während des Schneidens in Umdrehung versetzt, indem Zahnräder u, welche mit einem ständig umlaufenden Rade p kämmen, durch Kupplungen u¹ mit dem drehbaren Dornhalter s gekuppelt werden. Dies



geschieht durch eine Kurvenscheibe t, sobald der Dorn zu den auf einem Halter m befestigten Messern gelangt, welche selbsttätig oder von Hand vorgeschoben werden. Das Rad p ist auf eine Büchse b² gelagert, welche die Welle b¹ umgibt und wird durch Räder h, g von der Hauptwelle b getrieben. Die Dorne werden von Platte j mittels federnd angeordneter Spitzen q getragen. Während ein Schlauch zerschnitten wird, kann der vorhergehende von den Tzägern i. j entfernt und durch einen neuen ersetzt werden, so daß die Maschine völlig kontinuierlich arbeitet. H.

Britisches Patent Nr. 4743 v. J. 1911. Charles Blair in Stockport. Maschine zum Regenerieren von Kautschuk. Eine Trommel 1 mit Heizmantel 2 dreht sich um eine feste Achse 3. Der Antrieb erfolgt durch ein Zahnrad 4, das mit einem an der Trommel sitzenden Rade 5 kämmt. Die Achse 3 ist an beiden Enden durchbohrt, durch Rohr 6 wird Dampf und durch Bohrung 7



Wasser oder eine sonstige Flüssigkeit eingeführt. Zwischen feste Rührarme 8 auf der Achse 3 greifen Arme 9, welche an der Trommel befestigt sind, so daß der Trommelinhalt gut durchgerührt wird. H.

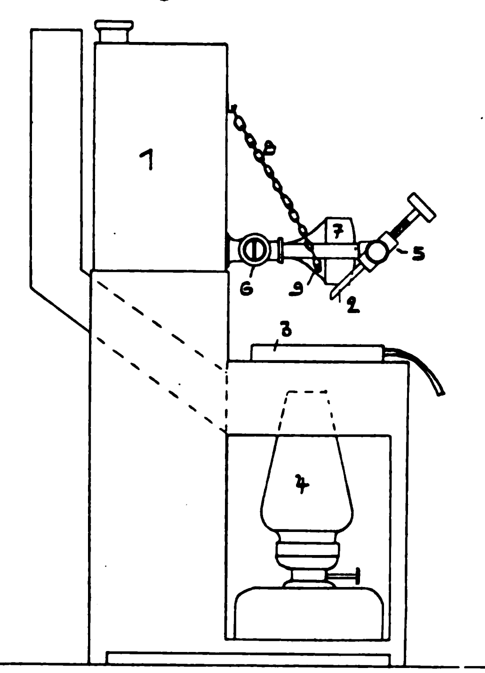
Britisches Patent Nr. 5395/1911. John Stuart Campbell in Isleworth (Middlesex). Herstellung von künstlichem Kautschuk. Seegras wird in Ammoniak 45 Stunden lang gekocht, hierauf getrocknet, mit einem Oel (Naphtha-, Harz- oder Terpentinöl), Schwefel und Gummi oder Guttapercha oder dergl gemischt und vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 5396/1911. John Stuart Campbell in Isleworth (Middlesex). Herstellung von Kunstleder, Dichtungsmaterial oder dergl. Seegras wird mit Ammoniak gekocht, mit Faser- und Füllmaterialien gemischt unter Erhitzen gerührt, sodann in heißem Zustande eventuell unter Druck gesetzt und ganz oder teilweise vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 5673/1911. Gustav Scholz in Manchester. Masse zur Herstellung von Fußböden. Man mischt Magnesit, Holzmehl, Farbstoff, Chlormagnesium, Phosphorsäure, Olein und den Rückstand von gekochtem Leinöl. K.

Britisches Patent Nr. 5712/1911. Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea (Essex). Ersatz für Kautschuk, Zelluloid und dergl. Man brennt und mahlt Feuerstein oder Sand zu einem Mehl und bleicht, wäscht, brennt und mahlt Ton, worauf man die beiden Pulver mischt. K.

Britisches Patent Nr. 9190 v. J. 1911. Gilbert William Sutton in Stevenage (Hertfordshire, Engl.) Vorrichtung zum Räuchern von Kautschuk. In dem Behälter 1 ist Kreosot enthalten, das durch ein Rohr 2 auf eine Platte 3 tropft, welche von einer Lampe 4 erhitzt wird. Die ausfließende Menge Kreosot kann durch ein Nadelventil 5 genau geregelt werden. Ein am Behälter 1 vorgesehener Hahn 6 trägt einen schweren Hebel 7, welcher mittels



einer Kette 8 derart gehalten wird, daß der Hahn geöffnet ist. Die Befestigung der Kette am Hebel 7 wird von einem Haken 9 aus leicht schmelzendem Metall gebildet. Entzündet sich das Kreosot, dann bringt die Flamme den Haken 9 zum Schmelzen, der Hebel 7 dreht sich nach unten und verhindert den weiteren Austritt von Kreosot. Die Vorrichtung soll an einem Trockenschrank verwendet werden, oder bei einem Erhitzer, von dem warme Luft in eine Trockenkammer geleitet wird. H.

Britisches Patent Nr. 12746/1911. Leon Louis Theodore Labbé in Oisnieres (Seine). Herstellung eines Zelluloidersatzes. Gelatine, Kasein oder ein Gemisch beider wird mit einer Kieselsäurelösung behandelt. Zwecks Herstellung der letzteren kocht man z. B. ein Gemisch von Natriumsilikat, Wasser, Salzsäure und Glyzerin. Diese Lösung mischt man mit der Eiweißlösung, indem man die erstere in die Eiweißlösung allmählich einträgt. K.

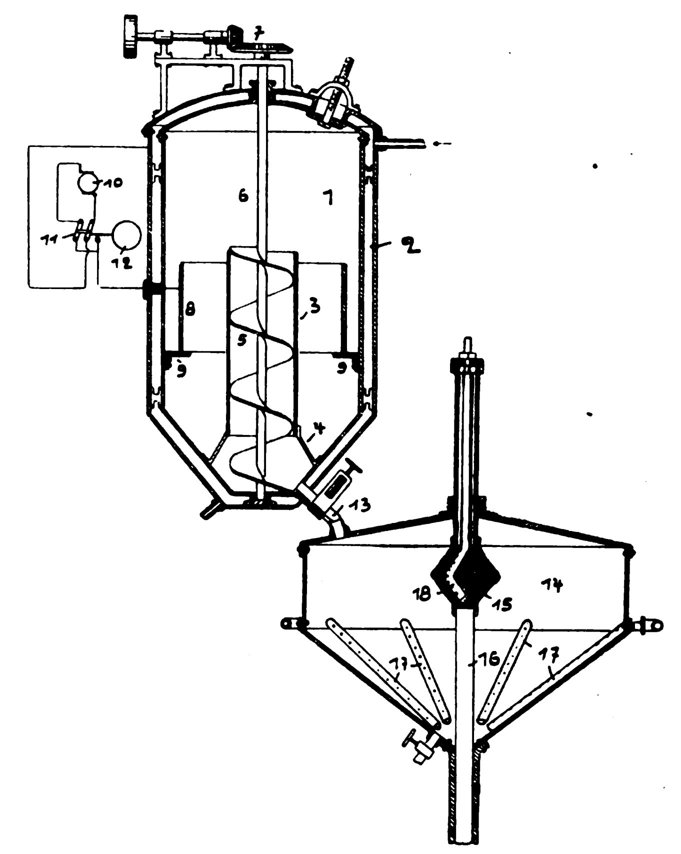
Britisches Patent Nr. 18856/1911, Schweizerisches Patent Nr. 53037. Edouard Bénédictus in Paris. Versteiftes Glas. Glasplatten werden mit Hilfe von Alkohol behandelter Gelatine oder mit Azeton (Amylazetat usw.) behandeltem Zelluloid aufeinander gebracht (befestigt). K.

Britisches Patent Nr. 19702 v. J. 1911. Société A. Olier & Cie. in Clermont-Ferrand. Kesselpresse. Der Pressenfuß mit dem Druckwasserzylinder ist durch Spindeln mit dem oberen Widerlager der Presse verbunden, an dem mittels Schleppschrauben mehrere Zwischenplatten aufgehängt sind, welche die Vulkanisierformen tragen. Eine auf dem oberen Widerlager vorgesehene hydraulische Hebevorrichtung dient zur Bewegung eines Kessels, der mit der unteren beweglichen Preßplatte durch Klappschrauben verbunden werden kann. Die ringförmigen Formen sind an den Zwischenplatten befestigt und enthalten Plattenfedern, welche beim Oeffnen der Formen die Formkerne abheben, so daß die vulkanisierten Gegenstände ohne weiteres aus den Formen herausgenommen werden können. H.

Britisches Patent Nr. 19739 v. J. 1910. Herbert Henry Tarver in Trentleigh bei Burton-on-Trent (Stafford) Engl. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Kautschukabfällen. Die gemahlenen Kautschukabfälle werden mit einem flüchtigen Stoff gemischt, der bei einer unterhalb der Vulkanisiertemperatur liegenden Temperatur verdampft und den Kautschuk nicht angreift. Geeignet ist z. B. Kampfer. Die Menge der Beimengung hängt von dem Feinheitsgrade der Abfälle ab. Sind diese fein gemahlen, dann ist wenig, bei gröberem Korn mehr erforderlich, im Mittel etwa $^1/_{10}\,\%$. Die Mischung wird in der üblichen Weise in Formen gefüllt, gepreßt und erhitzt, sowie unter Druck abgekühlt. H.

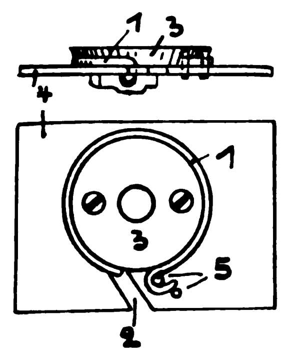
Britisches Patent Nr. 20129/1911. Rauhgummi-Verwertungsgesellschaft m. b. H. in Hamburg. Verarbeitung von Rohgummi oder Kautschuk. Die durch Erhitzen weich gemachten Rohstoffe werden mit gemahlenem Kiesel in Körnerform innig gemischt und alsdann vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 21566 v. J. 1911. Frederick William Golby in London. Vorrichtung zum Regenerieren von Kautschuk. In dem Kessel 1 mit Heizmantel 2 ist ein Rohr 3 auf Stützen 4 angeordnet, welches eine Schraube 5 enthält, die mittels Welle 6 und Zahnräder 7 gedreht wird. Das Rohr 3 umgibt eine zylindrische Elektrode 8 aus Zink, die auf Trägern 9 aus Isoliermaterial gelagert ist. Von der Elektrizitätsquelle 10 ist der Strom über einen Stromwender 11 zum Kessel, sowie zur Elektrode 8 geführt, so daß er zwischen beiden durch die den Kessel anfüllende



Masse hindurchtritt. Diese besteht aus 100 Gewichtsteilen zerkleinertem Kautschuk, 600 Wasser, 30 kaust. Alkali, z. B. Kalium- oder Natriumhydrat und $^1/_2$ Teil Eisenoxydhydrat. Durch in den Heizmantel 2 geleiteten Dampf wird die Masse auf etwa 180° C. erhitzt. Ein Uhrwerk 12 verstellt den Stromwender 11 derart, daß die Stromrichtung alle fünf Minuten umgekehrt wird. Die Schraube 5 bewirkt eine kräftige Zirkulation der zu elektrolysierenden Masse. Durch Rohr 13 ist der Kessel 1 mit einem Waschapparat 14 verbunden, in dem der Kautschuk nach dem Regenerieren ausgewaschen wird. Hierzu wird durch einen Drahtkörper 15 an einem achsial verschiebbaren Rohr 16 Wasser eingelassen und durch Rohre 17 Dampf. Nach einer gewissen Zeit senkt man Rohr 16, so daß die Flüssigkeit durch den Körper 15 hindurch abfließen kann, während der Kautschuk im Apparat zurückbleibt. Nunmehr wird Rohr 16 wieder gehoben und frisches Wasser zugelassen. Ein drehbares Rohr 18, durch welches das Wasser in Rohr 16 gelangt, dient zum Reinigen des Drahtkörpers 15. H.

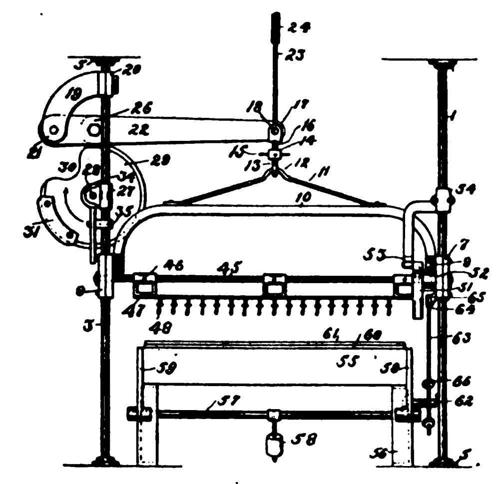
Britisches Patent Nr. 23589/1911. Alfred Plisson in Paris. Herstellung von Kathetern, Kanülen, Bongies, Spülröhren und anderen ärztlichen Instrumenten. Zur Anfertigung der genannten Gegenstände verwendet man ein Gemisch von Zellulose (Viskose, Nitrozellulose, Azetylzellulose oder Gelatine) mit Glyzerin, Oel, Firnis oder dergl. K.



Britisches Patent Nr. 28684 v. J. 1911. William Oliver Chisholm in Glasgow. Herstellung von Zelluloidringen. Passende Zelluloidstreifen werden auf einer Heizplatte erweicht, auf der sich die Formen befinden. Hierauf wird ein Ende des weichen Streifens 1 durch einen Schlitz 2 der Form geführt und umgebogen, der Streifen um die Platte 3 gelegt, welche auf Platte 4 festgeschraubt ist, und das freie Ende zwischen den Stiften 5 gebogen. Nach dem Abkühlen kann der fertige Ring von der Form entfernt werden. H.

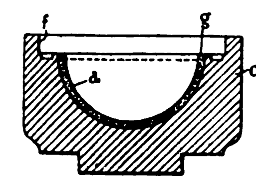
Britisches Patent Nr. 636/1912. Karl Scherrer in Frankfurt a. M. Herstellung fester und widerstandsfähiger Körper. Gemahlene Naphthalinrückstände und Füllstoffe werden gemischt und erhitzt sowie gepreßt. Eventuell wird die Masse vulkanisiert. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1015998. John W. Denmead in Akron (Ohio) V. St. A. Tauchmaschine. An Stangen 1, 3 sind Traversen 7, 8 geführt, die durch einen Querbalken 10 miteinander verbunden sind. Dieser hängt an einem Seil 23, das über Rolle 24 geleitet ist und am freien Ende ein Gewicht trägt, durch das die Traversen 7, 8 mit den an ihnen befestigten Teilen ausbalanziert sind. Ein in Armen 19 gelagerter Hebel 22 greift an einer Gabel 17 an, die an dem Tragbügel 13 für den Balken 10 befestigt ist, und wird durch eine Kurvenscheibe 29, welche auf eine Rolle 26 am Hebel 22' wirkt, gedreht. Die Scheibe 29 ist mit ihrer Welle durch eine Klauenkupplung verbunden, die nach einer bestimmten Zeit ausgerückt wird, sobald ein ausstellbarer Anschlag

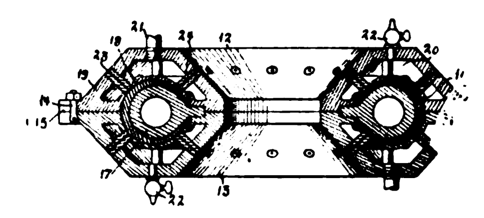


auf einer parallelen Welle, die achsial verschoben wird, gegen einen Ausrückhebel trifft. Die Traversen 7 und 8 tragen eine drehbare Welle 45, an der Träger 46 für eine Platte 47 mit den Tauchformen 48 aufgehängt sind. Die Welle 45 kann gedreht werden, wodurch die Platte 47 nach oben gewendet wird, indem ein mit einem Zahnrade auf der Welle 45 kämmendes Zahnsegment an einem Hebel 51 durch Auftreffen einer Rolle 52 am Hebel 51 auf einen Anschlag 53 gedreht wird. Der Behälter 55 für die Kautschuklösung ist durch Deckel 60 aus Aluminiumblech verschlossen, die an Hebeln 59 befestigt sind. Diese werden beim Senken der Traversen 7, 8 durch Stangen 63 gedreht, so daß die Deckel zur Seite geschwenkt werden und kehren beim Anheben der Traversen unter dem Einflusse von Gewichten 58 wieder in die Schlußlage zurück. Die Maschine arbeitet folgendermaßen: Der Hebel 22 wird durch Scheibe 29 derart gedreht, daß die Traversen 7, 8 sich senken. Hierbei öffnen sich die Deckel 60, und die Formen 48 werden in die Kautschuklösung getaucht. Nunmehr gehen die Traversen wieder nach oben, die Deckel 60 legen sich auf den Behälter 55 und die Platte 47 wird durch Drehen der Welle 45 umgewendet. Endlich gehen die Traversen usw. wieder abwärts, Platte 47 wird nach unten gedreht und der Vorgang wiederholt sich, bis die Kupplung im Antrieb der Scheibe 29 ausgerückt und damit die Maschine stillgesetzt wird. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1017482. John Turner und Anthony Buxton in Uxbridge (Middlesex), Engl. Verfahren zur Herstellung von Tennisbällen. In einer Form c wird aus unvulkanisierter Kautschukmasse eine Halbhohlkugel a geformt, indem eine Patrize angewendet wird, welche in die Führung f paßt und den Hohlraum des Halbballes a genau ausfüllt. Der geformte Ballteil wird in der Form völlig oder nur unvollständig vulkanisiert. Zwei solche Ballteile werden sodann an den Flächen g mit Guttaperchalösung bestrichen, nach Einfüllen eines Treibmittels zusammengepreßt und in einer etwas kleineren Form nochmals erhitzt. Hierbei wird die Vulkanisation vollendet. Der fertige Ball wird dann aufgeblasen. Mit Vorteil wird an Stelle eines Treibmittels eine Kautschukblase benutzt, welche mit Luft gefüllt von den Halbbällen umgeben wird. Beim Erhitzen des Balles in der Form preßt diese Blase den Kautschuk gegen die Formwandung. Die Blase besitzt einen Verschlußpfropfen aus Guttapercha an der Außenfläche, durch den hindurch die Nadel der Blasvorrichtung eingeführt wird. Nach dem Aufblassen erwärmt man diesen Pfropfen von außen unter gleichzeitigem Herausziehen der Nadel. Hierdurch wird die Stichöffnung verklebt, außerdem die Guttapercha zwischen der Blase und der Innenwand des Balles auf eine größere Fläche verteilt. Der Ball soll durchaus gleichmäßige Wandstärke und keine größere vorspringende Stücke (Pfropfen) aufweisen, durch welche der Schwerpunkt aus dem Zentrum verlegt wird. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1019506. William A. Mc Cool in Beaver Falls (Pennsylvania), V. St. A. Vulkanisierform. Die Form besteht aus zwei Formplatten 12 und 13, die durch Klappschrauben 14 verbunden werden können. Die Platten



sind hohl und werden mittels Dampf geheizt. Die innere Wandung 18 und die äußere 19 sind durch Stücke 24 verbunden, welche mit den Wandungen aus einem Stück bestehen können und feine Bohrungen 23 besitzen. Durch diese können die bei der Vulkanisation entstehenden Gase ohne weiteres entweichen. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Die bedeckte Beförderung von Papiergarn. (Nachdruck verboten.) In der letzten Sitzung der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen stand u. a. ein Antrag der königlichen Eisenbahndirektion Elberfeld, Papiergarn unter diejenigen Güter aufzunehmen, für die großräumige bedeckte Wagen gestellt werden dürfen, zur Beratung. Die Berichterstattung hierüber hatte die königliche Generaldirektion der sächsischen Staatseisenbahnen übernommen, welche u. a. folgendes ausführte:

Papiergarn wird aus Papierstreifen gesponnen. Das Papier, das zur Anfertigung dieses Garnes dient, ist teils reines Zellulosepapier, teils aus Zellulose und Holzstoff gemischt. Das Papiergarn wird teils als Isoliermaterial in der Kabelfabrikation (Kabelgarn), teils als Spinnstoff, vorwiegend zur Herstellung von Teppichen, Schnüren und Säcken, in der Teppichfabrikation meist in Verbindung mit anderen Spinnstoffen verwendet (Verwebgarn). Das Kabelgarn ist zur Herstellung von Geweben nicht geeignet. Fabriken, die Papiergarn herstellen, befinden sich, soweit sich ermitteln ließ, gegenwärtig in Hämmern bei Wipperfürth, in Adorf in Sachsen und in Neidenfels (Pfalz). Die Fabrik in Hämmern nennt ihr Erzeugnis Silvalin, die Fabrik in Adorf Xylolin.

Die Fabrik in Adorf stellt auch Papiergarn mit einer dünnen Auflage von Baumwolle her, das sie Textilose nennt und das ausschließlich zur Herstellung von Säcken dient. Sie hat eine Zweigniederlassung für die Fabrikation von Textilose in Oppeln errichtet, die den Betrieb in nächster Zeit eröffnen wird. Die Textilose wird vorwiegend in der Fabrik selbst zu Säcken verarbeitet, jedoch zu einem Teil auch als Gespinst versendet. Das Papiergarn konkurriert mit allen Garnen aus Spinnstoffen, die zu den gleichen Zwecken verwendet werden, hauptsächlich aber dient es als Ersatz für das Jutegarn, dem es an Haltbarkeit nachsteht, vor dem es jedoch den Vorzug größerer Gleichmäßigkeit und Glätte des Fadens besitzt. Nach dem Gewicht stehen sich Papiergarn und Jutegarn im Preise ungefähr gleich. Die Preisangaben, die für beide Garne gemacht worden sind, halten sich zwischen 45 und 100 Mk. für 100 kg. Der Preis des Jutegarns schwankt mit den Preisen der Rohjute ziemlich erheblich; der Preis des Papiergarns soll sich im allgemeinen nach dem des Jutegarns richten. Das Papiergarn ist indessen deshalb billiger als das Jutegarn, weil es wesentlich leichter ist. Von Jutegarn können in einem gewöhnlichen bedeckten Wagen 10—13 Tonnen verladen, mit Papiergarn kann dagegen das Ladegewicht dieser Wagen nicht ausgenutzt werden. Die königliche Eisenbahndirektion Elberfeld hat durch eine Probeverwiegung von Papiergarn in Ballen ein Gewicht von ungefähr 160 kg für 1 cbm und bei einer Probeverladung festgestellt, daß ein gewöhnlicher bedeckter Wagen von 45 cbm Laderaum, bei dem ein Hohlraum von 4,4 cbm unausgenutzt bleiben mußte, 6600 kg faßte. In der Regel können nach ihren Ermittelungen nur annähernd 7 Tonnen, von gröberen Garnen bis zu 8 Tonnen in einem solchen Wagen untergebracht werden. Auf 1 cbm würden hiernach 155 kg entfallen. Weitere Ermittelungen, die über den Versand der Fabriken in Hämmern und Adorf angestellt worden sind, haben dieses Ergebnis, soweit es sich um Verwebegarn handelt, im

wesentlichen bestätigt. Die Fabrik in Neidenfels versendet nur Stückgut. Kabelgarn ist dagegen nicht sperrig, ein von der Fabrik in Hämmern versandter gewöhnlicher bedeckter Wagen von 44,445 cbm war mit 11056 kg beladen. Die Verladung des Papiergarns in offene Wagen ist nicht möglich, weil es gegen Nässe außerordentlich empfindlich ist und durch Benässung unter Umständen völlig entwertet werden kann. Wagendecken würden keinen ausreichenden Schutz bieten. Wenn auch der Versand von Papiergarn in Ladungen noch nicht bedeutend zu sein scheint, so werden doch, namentlich von der Fabrik in Hämmern, häufiger Posten von zehn Tonnen und mehr an einen Empfänger versandt, die jetzt geteilt und nach der Nebenklasse abgefertigt werden müssen. Diese Frachtverteuerung ist um so fühlbarer, als das Papiergarn nur von wenigen Fabriken erzeugt wird und häufig auf weite Entfernungen verfrachtet werden muß. Der Wettbewerb gegen das Jutegarn wird den Papiergarnfabriken dadurch wesentlich erschwert. Für zehn Tonnen Papiergarn sind ungefähr 65 cbm erforderlich, die größeren der großräumigen Wagen würden daher diese Menge aufnehmen können. Bei dieser Sachlage sei es billig, für Papiergarn großräumige bedeckte Wagen zu stellen, um die Wettbewerbsverhältnisse zwischen Papiergarn und Jutegarn einigermaßen auszugleichen. Das wesentlich wertvollere Baumwollgarn, mit dem Papiergarn ebenfalls konkurriert, ist in das Verzeichnis III bereits aufgenommen worden. Dem reinen Papiergarn wird das mit einer Baumwollauflage versehene gleichzustellen sein. Dagegen wäre das sperrige Kabelgarn auszuschließen.

Die berichterstattende Verwaltung beantragte darauf in das Verzeichnis III aufzunehmen: „Papiergarn, auch mit Baumwollauflage, ausgenommen Kabelgarn."

In der Diskussion hierüber wurde von einer Seite betont, daß im vorliegenden Falle bei dem ziemlich hohen Preise und dem nur geringen Versande kein besonderes wirtschaftliches Bedürfnis vorzuliegen scheine. Bei Annahme des Antrags würde man lediglich zu Ungunsten des Jutegarns in den Wettbewerb dieses Artikels mit dem Papiergarn eingreifen. Im übrigen werde eine nähere Begründung für die empfohlene gleichzeitige Berücksichtigung der Textilose vermißt. Der Hinweis, daß Baumwollgarn bereits entsprechend begünstigt sei, sei nicht berechtigt. Bei Gewährung großräumiger Wagen sei gerade die bedrängte Lage der Industrie mit ausschlaggebend gewesen. In dieser Hinsicht sei für das Papiergarn bislang nichts vorgebracht und werde um Ablehnung des Antrags ersucht. Von der Antragstellerin wurde darauf hingewiesen, daß es sich um einen neuen Artikel handle, der naturgemäß mit einem bereits vorhandenen in Wettbewerb trete. Da man ihn früher nicht kannte, konnten ihn die Güterlisten auch nicht berücksichtigen. Das Jutegarn werde ihm wegen der besseren Haltbarkeit stets überlegen bleiben. Wenn die neuen Werke bestehen sollen, so dürfe man ihre Entwicklungsfähigkeit nicht künstlich aufhalten, es sei gerade Pflicht der Eisenbahnen, diese nach Möglichkeit ohne Beeinträchtigung anderer Interessen zu fördern. Vom Berichterstatter der Tarifkommission wurde diese Auffassung unterstützt und mitgeteilt, daß Textilose etwa im gleichen Preise wie Papiergarn stände und ebenso sperrig sei. Die befragten Handelskammern in Sachsen hätten, obgleich sich dort doch zahlreiche Jutefabriken befänden, gegen die Begünstigung des Papiergarns keine Bedenken geäußert. Bei der Abstimmung wurde der Berichtsantrag von dem Verkehrsausschuß einstimmig und von der Tarifkommission mit zehn gegen eine Stimme angenommen.

Badermann.

Hanauer Kunstseidefabrik Akt.-Ges., Großauheim bei Hanau. In der Generalversammlung wurde u. a. auch der Rechnungsabschluß zur Kenntnis genommen, der für das Geschäftsjahr 1911 nach M. 23985 (i. V. M. 89500) Abschreibungen auf die Anlagen und nicht weniger als M. 18000 auf Dubiose einen Verlust von M. 90615 aufweist (i. V. betrug der Verlust M. 68165). Der Vorstandsbericht führt aus: Auch das Geschäftsjahr 1911 könne als ein normales noch nicht angesehen werden, weil die Fabrikanlagen für die bei der Gründung der Gesellschaft vorgesehene Produktionsmenge noch nicht vorhanden waren. Infolgedessen ist der Verlust eingetreten, obgleich die mit den vorhandenen Anlagen produzierte Kunstseide zu Marktpreisen abgesetzt werden konnte. Erst Ende 1911 wurde der Bau des vorgesehenen großen Werkes beschlossen und auch sofort in Angriff genommen. Eine eigene Zwirnerei ist zur Weiterverarbeitung des Rohproduktes errichtet worden. Es wurden wiederum mehrere neue Verfahren bezw. Verbesserungen zum Patent angemeldet. Das neue Werk soll noch im Laufe des Geschäftsjahres 1912 voll in Betrieb gesetzt werden, so daß die Gesellschaft alsdann auch mit einem angemessenen Nutzen arbeiten wird. Ein normales Geschäftsjahr sei aus den vorher aufgeführten Gründen erst für 1913 zu erwarten. Von M. 2,50 Mill. Aktienkapital stehen noch 737500 (M. 1125000) aus. Die Kreditoren sind auf M. 165855 (M. 107782) gestiegen. Statt des vorjährigen Bankguthabens von M. 134791 erscheint jetzt eine Bankschuld von M. 144384. Andererseits gingen Wechsel auf nur M. 855 (M. 108651) zurück, während sich die Debitoren auf M. 119055 (M. 19464) und die Vorräte auf M. 330906 (M. 66089) erhöhten. Die Patente sind mit M. 711676 (M. 699345), sowie Maschinen und Anlagen mit M. 470857 (M. 194383) aufgeführt.

Ueber die Lage der deutschen Galalithindustrie schreibt die Harburger Handelskammer in dem soeben erschienenen Jahresbericht für 1911: Die Galalithindustrie unseres Bezirks kann auf ein gutes Geschäftsjahr zurückblicken. Die günstige Konjunktur hat weiter angehalten und sich sogar noch entwickelt, so daß die Umsätze wesentlich gestiegen sind. So erfreulich es ist, daß das Kunsthorn Marke „Galalith" im Laufe der Zeit immer mehr Anklang findet und zur Herstellung der verschiedensten Artikel verwendet wird, so bedauerlich ist es, daß dieser junge, bedeutende Industriezweig, wenn es sich um den Absatz größerer Quantitäten seines Produktes zur Anfertigung von Massenartikeln handelt, die Konkurrenz mit sehr billigen anderen Rohmaterialien, namentlich Steinnuß, infolge der ungünstigen Zollverhältnisse nicht aushalten kann. Denn die deutsche Galalithindustrie muß den für ihre Fabrikation benötigten Rohstoff Kasein, für dessen Bezug sie ausschließlich auf das Ausland angewiesen ist, mit 10 bzw. 6 M. verzollen, während die Rohstoffe für die Konkurrenzartikel, namentlich Steinnuß, vom Auslande nach Deutschland zollfrei eingeführt werden dürfen. Auch im Wettbewerbe dem Auslande gegenüber wird die deutsche Galalithindustrie durch die Zollverhältnisse stark beeinträchtigt. Beträgt doch der Eingangszoll für Rohfabrikate (Platten, Röhren, Stäbe) nur 4 M. per 100 kg, für Kasein — das Rohmaterial — dagegen 10 M. und vertragsmäßig 6 M. Die aus diesem Kaseinzoll ihr erwachsenden Nachteile werden für die Galalith-Industrie auch nicht ausgeglichen durch die Gestaltung des aktiven Veredlungsverkehrs; denn durch die mit ihm verbundenen Abgaben, als zollamtliche Bewachung, Abfertigung usw., werden nicht unerhebliche Kosten verursacht, um deren Betrag selbst bei Ausnutzung des Veredlungsverkehrs die deutsche Galalithindustrie stets teurer produziert als das Ausland. Wir halten deshalb, wie wir bereits seit Jahren betont haben, die baldige Beseitigung des Eingangszolls auf Kasein im Interesse unserer deutschen Galalithindustrie für dringend notwendig.

Die **Synthetik Products Company, Ltd.** in London E. C. bringt im Inseratenteil von Tageszeitungen folgende Mitteilung:

Die Synthetic Products Company übernimmt die im Zusammenhang mit synthetischem Kautschuk gemachten Erfindungen und bestimmte für die Fabrikation desselben erforderlichen Bestandteile, nämlich Azeton und Fusel-Oel. Letzteres ist von großem Werte auch für andere Zwecke als die der Kautschukherstellung und an sich schon geeignet, der neuen Gesellschaft bedeutende Gewinne zuzuführen. Die gemachten Entdeckungen sind das Resultat langjähriger Forschungen einer Gruppe hervorragender Chemiker und Bakteriologen, die von Herrn E. Halford Strange (Strange & Graham Ltd.) geschaffen wurde. Der Gruppe gehören neben Herrn Strange an: Professor W. H. Perkin von der Universität in Manchester, Sir William Ramsay vom Universitätskollegium in London, Professor A. Fernbach vom Pasteur-Institut in Paris, Dr. F. E. Matthews von Strange & Graham Ltd. und ein Dutzend anderer Chemiker und Bakteriologen. Seit zwei Jahren war sich die Gruppe darüber im klaren, daß derjenige, welcher billiges Azeton oder Fuselöl beschaffen könne, damit das Problem der Fabrikation preiswerten synthetischen Kautschuks lösen, also wirklichen Kautschuk auf chemischem Wege aus billigen Rohmaterialien herstellen werde. Von den beiden Materialien, Azeton und Fuselöl, erschien das letztere als Ausgangspunkt am verheißungsvollsten, da Dr. Matthews ein Verfahren entdeckt hatte, wonach diese Substanz durch vier Operationen in Kautschuk verwandelt werden kann. Es handelte sich also darum, billiges Fuselöl zu beschaffen. Die anfänglichen Schwierigkeiten wurden allmählich durch die gemeinschaftliche Arbeit der Gruppe gelöst; doch erst nachdem Professor Fernbach vom Pasteur-Institut einen Gärungsprozeß zur Fabrikation von Azeton und Fuselöl aus Mais, Kartoffeln und andern billigen stärkehaltigen Materialien entdeckt hatte, kam die Fabrikation von synthetischem Kautschuk auf kaufmännischer Basis in den Bereich der Möglichkeit. Durch Professor Fernbachs Arbeit ist es gelungen, die beiden Substanzen, Azeton und Fuselöl, zum Preise von je £ 35 bis £ 45 die Tonne zu fabrizieren. Wie erwähnt, ist es zweckdienlicher, mit Fuselöl als mit Azeton zu arbeiten, und die Gesellschaft wird voraussichtlich das gewonnene Azeton verkaufen. Diese Substanz hat jetzt einen Marktwert von £ 89 die Tonne. Es ist für die neue Gesellschaft äußerst wichtig, daß sie zwei so wertvolle Nebenprodukte besitzt. Um synthetischen Kautschuk aus Mais oder Kartoffeln zu gewinnen, sind fünf Prozesse erforderlich: Erster Prozeß. Dieser besteht aus der Gärung von mit Wasser vermischtem Mais oder Kartoffeln In dem Gutachten des bekannten Londoner Analytikers Otto Hehner wird erklärt, daß 43 Prozent der festen Masse in eine Mischung hochgradigen Alkohols (Fuselöl und Azeton) verwandelt wurden, und zwar im Verhältnis von zwei Teilen des erstern zu einem Teil des letztern. Azeton und Fuselöl werden voneinander und von den wässerigen Ueberresten durch Destillieren getrennt. Zurzeit kosten Fuselöl £ 140 und Azeton £ 89 die Tonne. Nach dem neuen Verfahren werden die Kosten auf £ 35 bis £ 45 die Tonne, vielleicht noch darunter, ermäßigt. 2. Prozeß. Das Fuselöl wird mit Salzsäuregas aus gewöhnlichem Salz behandelt und monochlor Kohlenwasserstoffe werden gewonnen. 3. Prozeß. Dieser besteht aus der Verwandlung von mono-chlor Kohlenwasserstoffen mit Chlor (aus Salz gemacht) in di-chlor Kohlenwasserstoffe. Dieser Prozeß wird „Pimming" genannt und mittelst eines sinnreichen, von Herrn C. A. Pimm entdeckten Apparates, der gute Ausbeuten liefert, ausgeführt. Das erwünschte Produkt wird von dem Rohmaterial durch Anwendung von Schwerkraft befreit. 4. Prozeß. Dieser besteht aus der Herstellung von Butadiene, Isoprene usw., indem die di-chlor Kohlenwasserstoffe über heißen Kalk geführt werden. Die Arbeiten waren das Resultat monatelanger Experimente an der Universität in Manchester seitens des Professors Perkin und seiner Assistenten Dr. Weizmann und Davies. 5. Prozeß. Dieser besteht aus der Ver-

wandlung von Butadiene, Isoprene usw. in Kautschuk. Das geschieht, indem man beide Substanzen mit einer kleinen Quantität metallischen Natriums (auf elektrolytischem Wege aus Salz gewonnen) in Verbindung bringt. Je nach dem Grade der Temperatur nimmt dieses Verfahren von wenigen Stunden bis zu einigen Tagen oder Wochen in Anspruch. Von einem Verbrauch des Natriums kann kaum die Rede sein. Der Vorgang scheint ein katalytischer zu sein, denn die mobile Flüssigkeit (Butadiene, Isoprene usw.) verwandelt sich sofort in festen Rohgummi, er wurde entdeckt von Dr. F. E. Matthews (Strange & Graham Ltd.), und unabhängig davon machte einige Monate später Professor Carl Harries in Kiel, der unseres Wissens mit den großen deutschen Farbenunternehmungen, Farbenfabriken Elberfeld und Badische Anilin- und Sodafabrik liiert ist, dieselbe Entdeckung. Das Patent des Herrn Dr. Matthews für die Polymerisation mit Natrium trägt ein um drei Monate früheres Datum als das deutsche Patent-Gesuch. Vom Kontinent sind Verhandlungen zwecks etwaigen Kaufes der Patentrechte eingeleitet worden.

Azeton. Azeton ist eine sehr wertvolle Substanz, die hauptsächlich als Lösung bei der Fabrikation von Sprengstoffen und rauchlosem Pulver, wie Kordit, benutzt wird. Es wird auch als Lösung in den Nitrozellulose-Industrien verwendet. Bisher wurde Azeton auf dem Wege der trockenen Destillation aus Holz gewonnen, und zwar lieferten 100 Teile Holz ungefähr einen Zeil Azeton. Infolge des Verbrauches von Holzbrei für die Papierfabrikation gehen die Holzvorräte zurück. Tatsächlich wird das gesamte in England verbrauchte Azeton importiert. Das wird sich durch das Verfahren der Gesellschaft ändern, da Azeton jetzt aus Mais oder andern Getreidefrüchten oder aus Kartoffeln gewonnen werden kann. Die Azeton-Vorräte reichen zur Deckung des Bedarfs nicht aus, und infolgedessen steigt der Preis. Dieser stellte sich am 15. Juni 1912 auf £ 89 die Tonne: Nach Prof. Fernbach kann die Gesellschaft die Tonne zu £ 35 bis £ 45 produzieren. Kürzlich gemachte Experimente deuten auf einen niedrigern Produktionspreis hin, und die gegebene Schätzung stützt sich auch auf viele in großem Umfange von Strange & Graham, Ltd., gemachten Versuche, von denen einer unter Aufsicht des Herrn Otto Hehner vorgenommen wurde. Die Britische Regierung und andere Staaten haben letzthin von Azeton bei der Fabrikation von Sprengstoffen größern Gebrauch gemacht und da die Weltversorgung um ungefähr 10000 Tonnen jährlich hinter dem Verbrauch zurückbleibt, ist das neue Verfahren von außerordentlicher Wichtigkeit. Das von der Gesellschaft gewonnene Azeton ist chemisch durchaus rein und für die Zwecke, zu denen Azeton verwendet wird, hervorragend geeignet. Dieses bestätigt auch Dr. Goldsmith in seinem Bericht. Das Getreide oder die Kartoffeln werden mit Wasser in ein Absud gebracht und nach dem neuen Verfahren gegärt. Die ätherischen Produkte werden sodann entfernt. Ein einfacheres Verfahren kann es wohl nicht geben.

Synthetischer Kautschuk. Seine Qualität. Die englisch-französische Gruppe, die die Experimente leitete, hat vorläufig erst einige Pfund synthetischen Kautschuks hergestellt, da sie sich hauptsächlich darauf beschränkte, jede Stadie des Verfahrens im Interesse eines höhern Ertrages zu verbessern. Es ist jedoch festgestellt worden, daß synthetischer Kautschuk sowohl auf heißem als auf kaltem Wege vulkanisiert werden kann und natürlichem Kautschuk allen Zwecken gleichkommt. Voraussichtliche Kosten und Preise des synthetischen Kautschuks. Wie bereits erwähnt, werden in dem Fabrikationsverfahren stärkehaltige Massen, wie Mais oder Kartoffeln, als Rohmaterial verwendet. Die Stärke in Mais kostet durchschnittlich weniger als 1 d. per Pfund. Nur fünf Prozesse sind erforderlich, um die Stärke in Kautschuk zu verwandeln, und diese geben auf einfache Weise gute Resultate. Daneben sind folgende Materialien erforderlich:

Salz, etwa 30 s die Tonne kostend
Kalk, „ 30 s „ „ „
Kohlen, „ 15 s „ „ „

Die zur Herstellung von einem Pfund Kautschuk erforderlichen Rohmaterialien kosten nicht mehr als 2 d. Bei so billigem und reichlichem Rohmaterial bleibt eine bedeutende Marge, wenn man die Produktionskosten auf 1 s. das Pfund ansetzt. Es gibt wohl wenige Industrien, an denen bei 2 d. Kosten für das Rohmaterial 10 d. pro Pfund für Fabrikationskosten angesetzt werden können. Herr Strange ist der Ansicht, daß, sobald die Fabrikation in größerem Umfange vorgenommen werden kann, sich die Herstellungskosten auf 4 d. bis 6 d. das Pfund reduzieren werden. Man glaubt, daß sich der Verkaufspreis auf Jahre hinaus auf 2 s. 6 d. das Pfund stellen wird. Dieser Schätzung liegen folgende Umstände zugrunde: Es ist anzunehmen, daß bei einem Verkaufspreis von 2 s. 6 d. das Pfund mehr als die Hälfte der Weltproduktion von Kautschuk nicht mehr mit Gewinn eingesammelt werden kann. Das würde sowohl vom wildwachsenden Kautschuk als auch von Para gelten. Es ist daher anzunehmen, daß die erste Phase des unvermeidlichen Kampfes das Feld zwischen Plantagengummi und synthetischem Kautschuk teilt, und es ist natürlich möglich, daß bei zunehmender Nachfrage nach Gummi Jahre vergehen werden, bevor an die Erzeuger synthetischen Gummis die Notwendigkeit herantritt, ihre Preise in solchem Maße zu ermäßigen, daß dadurch der Plantagenbau beeinträchtigt wird.

Fuselöl. Fuselöl ist gleichfalls ein sehr wertvolles Handelsprodukt. Es ist nicht eine einfache chemische Substanz wie Azeton, sondern eine nach ihrem Ursprung variierende Mischung einer Anzahl naheverwandter Substanzen. Die Weltversorgung reicht zur Deckung des Bedarfes nicht aus, und die Preise steigen fortgesetzt. Bisher ist das Oel als Nebenprodukt bei der Herstellung von Whisky, Brandy, Branntwein usw. gewonnen worden. Es kommt zumeist aus Rußland und kostet jetzt ungefähr £ 140 die Tonne. Nach dem von der Gesellschaft übernommenen Verfahren kann Fuselöl durch den besonderen Gärungsprozeß bei einem Kostenaufwand von £ 35 bis 45 die Tonne erzeugt werden. Mais oder andere billige Getreide oder Kartoffeln lassen sich als Rohmaterial verwenden. Die Berechnungen beruhen wie bei Azeton auf den Berichten von Prof. Fernbach, Strange & Graham, Ltd. und Otto Hehner. Dr. Goldsmith hat ebenfalls den Wert hochgradigen Alkohols (Fuselöl) begutachtet. Der Weltverbrauch wird von verschiedenen Seiten auf 3500—6000 Tonnen geschätzt, und bisher mußten ungefähr 1000 Teile gewöhnl. Alkohol für einen Teil Fuselöl (Fuselöl ist Nebenprodukt) fabriziert werden. Es war daher bisher unmöglich, die Versorgung mit Fuselöl nennenswert zu erhöhen, da der Absatz der entsprechend höheren Menge gewöhnlichen Alkohols auf Schwierigkeiten stieß. Als der Preis des Fuselöls andauernd stieg, wurde es für manche Zwecke nicht mehr verwendet, und nur die Industrien benutzen es noch, die es unbedingt haben müssen. Der größte Teil des Oels wird bei der Fabrikation künstlichen Leders in den Vereinigten Staaten benutzt. Sollte Fuselöl zu £ 60—80 bei der Garantie für regelmäßige Versorgung erhältlich sein, werden die Industrien, wie die der Sprengstoffe und einzelne Gebiete der Farbenindustrie, die den Verbrauch eingeschränkt oder eingestellt haben, wieder darauf zurückkommen. Auch bei der Herstellung von Parfüms wird das Oel verwendet. Da die Gesellschaft das Verfahren zur Gewinnung von synthetischem Kautschuk aus Fuselöl und Azeton übernimmt, ist an eine Ueberproduktion nicht zu denken, da ein Ueberschuß in synthetischen Kautschuk verwandelt werden kann.

Gutachten über Azeton, synthetischen Kautschuk und hochgradigen Alkohol von den Herren Otto Hehner, Dr. J. N. Goldsmith und Prof. Fernbach:

Gutachten des Herrn Otto Hehner über die Fabrikation von Azeton und hochgradigem Alkohol: Ich berichte hiermit, daß ich eine Erfindung geprüft habe, wonach Sie auf Ihrer Fabrik in Island Wharf, Rainham, hochgradigen Alkohol und Azeton produzieren. Gemische von Kartoffeln und Wasser wurden unter meiner Aufsicht mit Gärungsstoffen inokuliert und die sich ergebenden Produkte, während die Gärung im Gange war, separiert. Ich stellte die Quantität der Produkte fest und fand, daß 100 Teile Trockensubstanz aus den Kartoffeln nicht weniger als 43 Teile hochgradigen Alkohols und Azeton ergaben, letzteres bildete etwa ein Drittel. Das Kartoffelgemisch wurde vor der Inokulation geprüft und festgestellt, daß es frei von ätherischen Stoffen war Der Apparat, in dem die Gärung vorgenommen wurde, war verschlossen und versiegelt, so daß der Inhalt nicht erreicht werden konnte. Der Gebrauch hochgradigen Alkohols für die Erzeugung wichtiger Lösungen war bisher sehr beschränkt, eine stärkere Produktion nach dem neuen Verfahren würde für viele Industrien von großem Werte sein. Eine ausreichende Versorgung des für die Produktion von synthetischem Kautschuk erforderlichen Materials ist gesichert. Azeton, wie es bisher nur aus Kalzium-Azetat gewonnen wurde, ist eine Notwendigkeit bei der Fabrikation von Nitrozellulose-Pulvern.

Gutachten des Herrn Professor Fernbach über die Fabrikation von Azeton und hochgradigem Alkohol: Ich berichte hiermit über die Untersuchungen, die ich auf Ihren Wunsch über die Gärungsmethode bei der Fabrikation von hochgradigem Alkohol-Azeton und ähnlichen Produkten gemacht habe. Ich habe einen Gärungsprozeß entdeckt, der bei Anwendung stärkehaltiger Massen, namentlich Getreide, wie Mais, als Rohmaterial hochgradigen Alkohol und Azeton liefert. Das Resultat ist so befriedigend, daß man die Produktionskosten auf nicht mehr als £ 35 bis £ 45 die Tonne schätzen kann, und zwar unter Zugrundelegung der durchschnittlichen Getreidepreise der letzten 10 Jahre. Neben den Versuchen im Laboratorium habe ich das Verfahren mit Erfolg in Behältern von ungefahr 200 Gallonen angewendet und unter gewissen Umständen über 42 Prozent der verwendeten Stärke in eine Mischung hochgradigen Alkohols verwandelt. Von diesem Verhältnis ist ein großer Teil (zirka 65 Prozent) Butyl-Alkohol. Außerdem habe ich zu berichten, daß ich durch einen Gärungsprozeß einen bedeutenden Teil Azeton erhalten habe. Dieser läßt sich nicht genau feststellen, doch dürfte er sich auf 15 bis 20 Prozent der verwendeten Stärke belaufen.

Gutachten des Herrn Dr. J. N. Goldsmith über synthetischen Kautschuk: Die mir von Ihnen gesandte Probe „synthetischer Kautschuk" bezeichnet, ist untersucht worden. In ihrem gegenwärtigen rohen Zustande ist es eine weiche Masse, die sich leicht in lange, elastische Fäden ziehen läßt. Sie löst sich in den gewöhnlichen Gummilösungen auf und dies wird durch die Hinzufügung von Alkohol beschleunigt; die Masse läßt sich vulkanisieren, bildet einen Brom, und ähnelt in andern Hinsichten natürlichem Rohgummi. Wenn zwischen Walzen gebracht, wird die Masse zähe und widerstandsfähig, genau wie natürlicher Gummi. Natürlicher Gummi ist nicht gleichartig, denn neben Kohlenwasserstoffen enthält er Harz, der sich in Azeton und kleinern Quantitäten anderer Unreinheiten auflösen läßt. Synthetischer Gummi ist ebenfalls nicht gleichartig, doch enthält er zirka 10 Prozent eines Azeton löslichen Produktes, welches ziemlich elastisch und klebrig ist. Die Experimente mit dem Rohgummi sind natürlich noch nicht genügend vorgeschritten, um einen Marktwert festzusetzen, und zu diesem Zwecke ist eine Fabrikation

größern Umfangs und eine längere Zeit für die Erprobung der Haltbarkeit des Materials erforderlich. Da sich die Methoden zur Gewinnung von natürlichem Gummi in den letzten Jahren bedeutend verbessert haben, ist es möglich, daß diese Erfahrungen auch bei dem von Ihnen fabrizierten neuen Gummi vorteilhaft angewendet werden können. (Vorstehende Mitteilungen sind zu dem Zwecke gemacht, Kapitalisten zur finanziellen Beteiligung zu gewinnen und daher entsprechend mit aller Zurückhaltung zu beurteilen. D. Red.)

Technische Notizen.

Die Bestimmung der absoluten Festigkeit von Materialien hat für die Praxis eine hohe Bedeutung. Es ist für den Fabrikanten von Faserstoffen unbedingt notwendig, die Festigkeit gegen das Zerreißen der den Faden bildenden Fasern festzustellen. Beobachtet man die Veränderungen, welche bei der mechanischen Umwandlung der Fasern in Garne, Zwirne etc. vor sich gehen, so ist man oft veranlaßt, Untersuchungen über die Festigkeit anzustellen, um darnach eine Kontrolle über die Fabrikation zu bekommen und dann event. Fehler abzuändern und auch um ein sicheres Urteil über das zur Verwendung genommene Material zu bekommen. Beim Kauf von Tuchen und Stoffen aller Art wird von den meisten Käufern namentlich von Behörden eine gewisse Festigkeit gegen das Zerreißen vorgeschrieben und somit ist der Fabrikant gezwungen, auch wenn er durch langjährige praktische Erfahrungen eine gewisse Routine in der Beurteilung der Festigkeit und Dehnbarkeit des Materials, durch wiederholtes fortgesetztes Anziehen eines ca. ½ m langen Fadens bis zum Zerreißen, erlangt hat, sich mit Apparaten zu versehen, welche die Resultate genau anzeigen. Dem Zerreißen geht im allgemeinen eine Verlängerung des Zerreißgutes voran. Je nach dem Dehnungsvermögen der den Faden zusammensetzenden Grundfasern wird die Verlängerung eine verschiedene sein; das Dehnungsvermögen der Fäden richtet sich nach dem zur Verwendung genommenen Material resp. aus der Elastizität und den Windungen der Grundfasern. Bei Baumwolle zeigt die Grundfaser korkzieherartige Windungen, bei der Wolle Kräuselungen. Wenn man nun derartige Gespinste einem Zug aussetzt, so gleiten die Fasern übereinander, sind die Fasern dann vollständig ausgestreckt, so beginnt erst die eigentliche Faserdehnung. Ein Rohseidenfaden hingegen besteht aus Fasern, welche parallel nebeneinander gelagert sind, ein derartiger Faden einem Zug ausgesetzt, wird sich strecken und ohne Uebereinandergleiten reißen. Namentlich für Seide sind genaue Zerreißprüfungen von größter Wichtigkeit, da die Güte der Seidenfäden weniger von der Sorgfältigkeit des Spinnprozesses als von der Güte des angewendeten Kokons abhängig ist. Es ist daher von größter Wichtigkeit, bei jeder Festigkeitsprobe für Gespinste die Dehnung zum Bruch zu messen. Bis zur Ermittelung der Festigkeit sind im Laufe der Zeit eine Menge Apparate und Methoden erfunden worden. Das Zerreißen ganzer Stränge mittelst Apparat ist sehr gebräuchlich und gibt dies Verfahren dem Fabrikanten eine gute Uebersicht über die Beschaffenheit des Materials, doch ist die Prüfung des einzelnen Fadens auf seine Zerreißfestigkeit vorzuziehen, dies Verfahren gibt ein genaueres und sicheres Resultat. Da alle Gespinste Unregelmäßigkeiten im Querschnitt aufweisen und bekanntlich mit der Querschnittgröße die Widerstandsfähig-

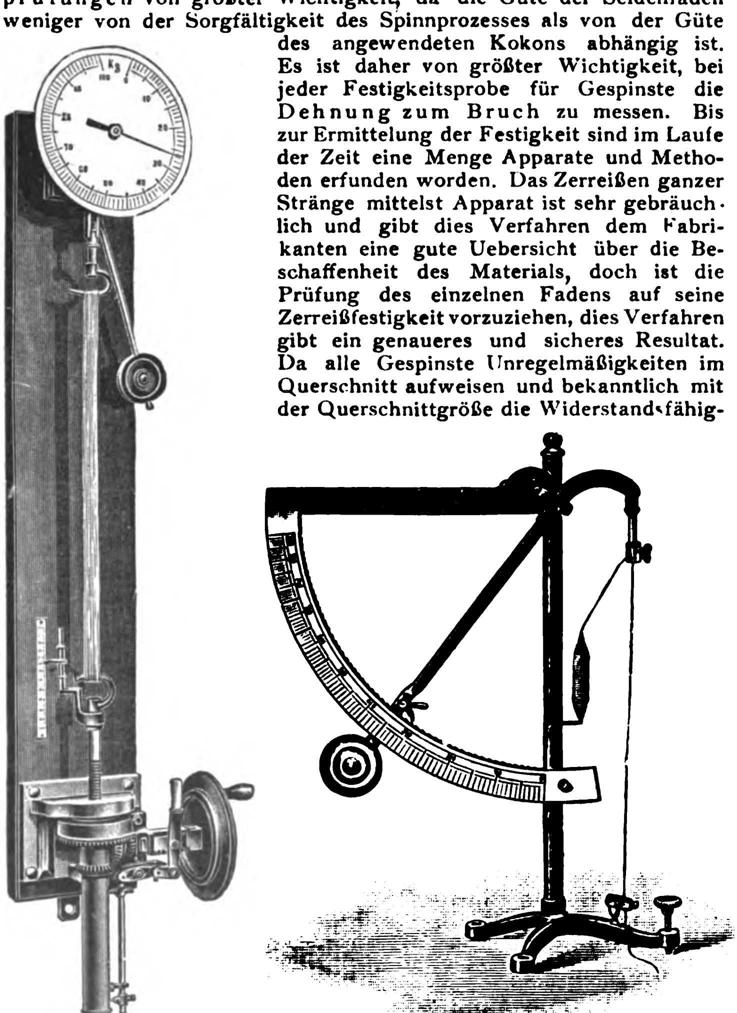


Fig. 1. Fig. 2.

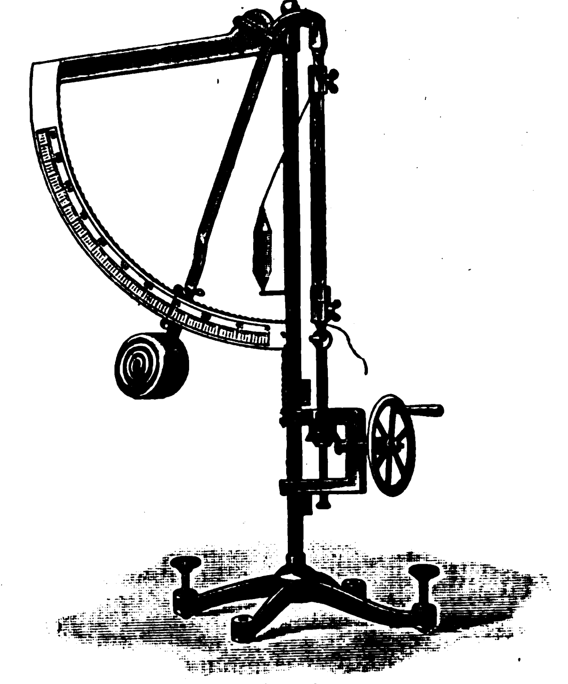


Fig. 3.

keit wechselt, so ist es notwendig, einen möglichst langen Faden, da sich bei diesem die Unregelmäßigkeiten mehr ausgleichen, auszuprobieren und außerdem zur Erlangung des Mittelwertes mehrere Versuche nacheinander auszuführen. Bei Anschaffung von Apparaten ist es ratsam, nur Apparate zu kaufen, welche die Proben ohne Anwendung von Federn vollziehen. Federn verlieren durch längeren und öfteren Gebrauch einen Teil ihrer Spannkraft und

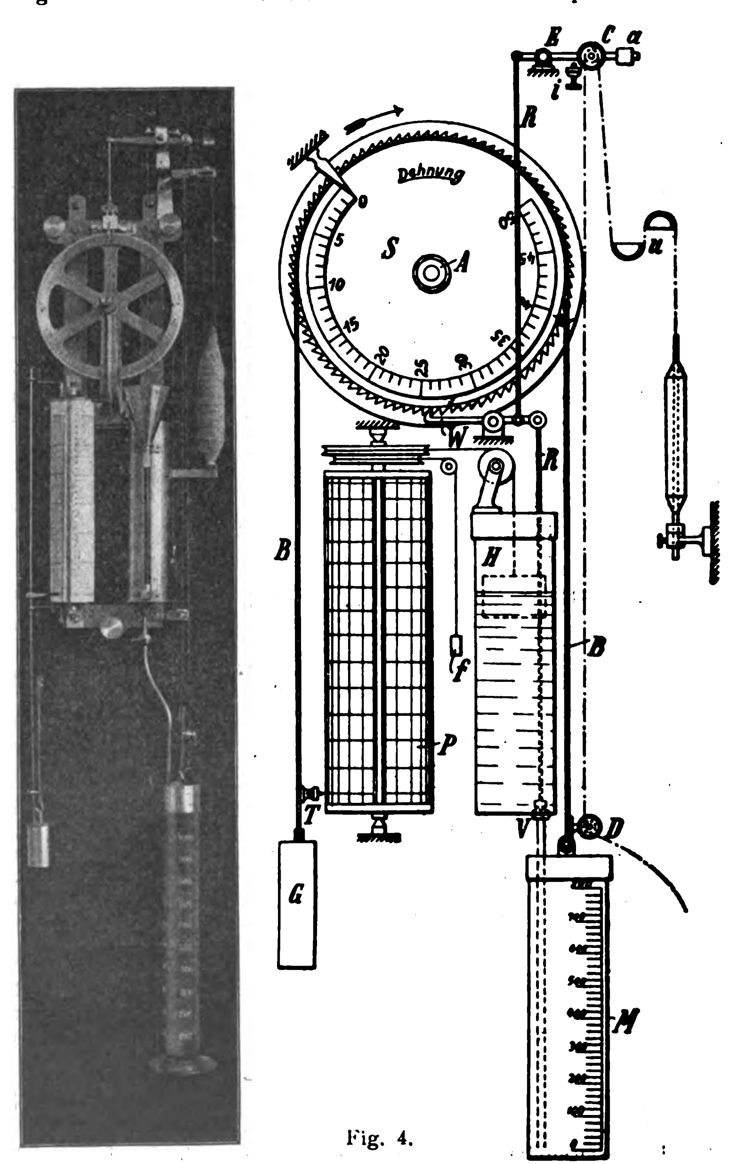


Fig. 4.

Garnprüfer Patent Zedlitz - Zerreißdiagramm.

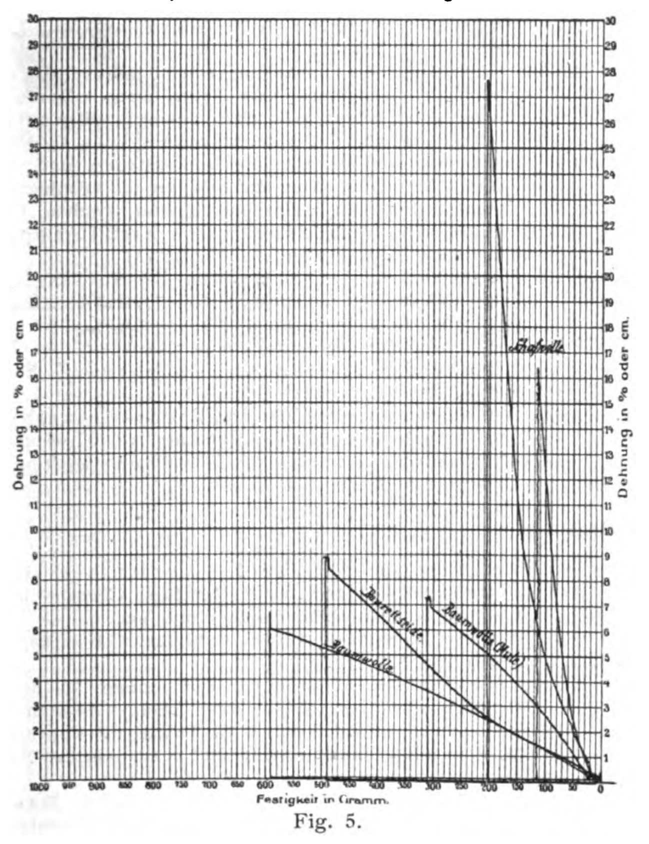


Fig. 5.

sind dann die Resultate. welche der Apparat anzeigt, nicht mehr zuverlässig. Zum Ausprobieren ganzer Strähne empfehle ich Apparat Abbildung 1. Die Bedienung desselben erfolgt durch Transmissionsantrieb oder durch Drehen des Antriebrades mit der Hand. Der Apparat ist derartig eingerichtet, daß das große Pendelgewicht, welches bei ähnlichen Apparaten bis 30 kg wiegt, auf ein Minimum reduziert ist. Z. B. wiegt für einen Apparat von 100 kg Belastung das Pendelgewicht nur 3 kg. Dieser Festigkeitsprüfer ist, wie auch die nachfolgend beschriebenen, ohne Feder, wodurch die Genauigkeit eine fast absolute ist. Ein einfacher Apparat für einzelne Fäden ist Abbildung 2. Das eine Ende des zu prüfenden Fadens wird in die Klemme des Pendels geklemmt, sodann wird der Faden um die am Fuß angebrachte kleine Rolle gelegt und zieht man dann den Faden langsam an, so daß der am Zeiger befindliche Hebel — Zahn um Zahn langsam weitergreift und endlich beim Zerreißen des Fadens der Zeiger an der Skala, bei jener Zahl, wo die Zerreißung stattfindet, zum Ablesen stehenbleibt. Die Dehnbarkeit des Materials kann bei diesen Apparaten nicht festgelegt werden, wohingegen bei den Festigkeitsprüfern (Abb. 3), bei welchen, wie aus der Abbildung leicht ersichtlich, die Fäden mittelst Handrades und Räderübersetzung zum Reißen gebracht werden, auch die Dehnbarkeit an der Skala abgelesen werden kann. Der in jeder Beziehung zuverlässigste Apparat zum Prüfen einzelner Fäden, ist der automatisch arbeitende und selbsttätig registrierende Apparat Patent Zedlitz (Abb. 4 und 5). Die Vorzüge dieses Apparates gegenüber anderen Apparaten sind folgende: a) Einspannlänge des Fadens 1 m. b) Eine gleichmäßig automatisch anziehende Zugkraft verbürgt die genauesten Resultate. c) Der Apparat führt die Belastungsprobe, sobald er in Tätigkeit gesetzt ist, vollständig automatisch durch. d) Das Belastungsgewicht ist an der durch die Dehnung bewegten Einspannstelle angebracht und wird auch an dieser Stelle gemessen. Bei diesem Apparat wird also die Dehnung allgemein aus der Relativbewegung der beiden Klemmbacken ermittelt. e) Der Apparat besitzt eine selbsttätige Stellvorrichtung. f. Anordnung der Schreibtrommel ist derart, daß keine Kraft dazu angewendet wird und man die Aufzeichnungen über die Zerreißarbeit mathematisch genau erhält. g) Der Schluß des Ventils und das Sperren erfolgt automatisch rasch und präzise, sowie der Fadenbruch erfolgt ist. h) Der Apparat ist frei gehalten von solchen Teilen, welche die Genauigkeit ungünstig beeinflussen. Reibung ist vollständig vermieden, daher größte Garantie für Genauigkeit. Aus dem abgebildeten Diagramm ersieht man deutlich das unterschiedliche Verhalten verschiedener Garne beim Zerreißen. Es sind hier durchaus nicht nur die Endpunkte der Kurve von Wichtigkeit, sondern deren ganzer Verlauf in allen Stadien. Jede Materialmischung hat, unter sonst gleichen Verhältnissen gesponnen, ihre bestimmte Kurve. Je gleichmäßiger eine Fasermischung ausgesponnen ist, desto besser werden sich mehrere hintereinander aufgenommene Diagramme decken. Aus den Diagrammen ersieht man auf dem ersten Blick, welche Fachbildung auf dem Webstuhle die Dehnung des Garnes zuläßt.

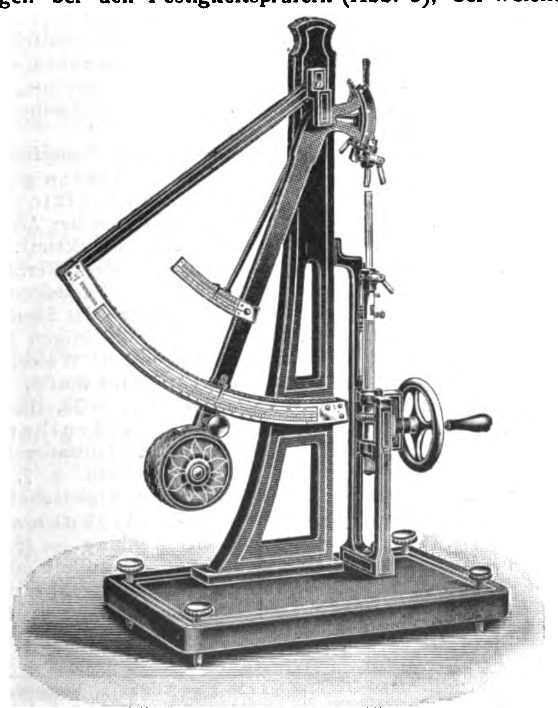


Fig. 6.

Die Handhabung des Apparates ist eine sehr einfache. Der zu prüfende Faden wird in die Klemme a und b eingespannt, dann öffnet man den Hahn c und hebt mit der Hand den Hebel d. Die Zerreißprobe geht nun vollständig automatisch vor sich. Beim Zerreißen des Fadens schließt sich das Ventil bei e selbsttätig und die Festigkeit des Garnes in gr. und die Dehnung in % oder cm kann auf dem Diagramm abgelesen werden. Um die Angaben auf dem Diagramm auf die Richtigkeit zu kontrollieren. kann man die Festigkeit in Grammen auch am Glas f ablesen und die Dehnung am Rad g. Die Aufzeichnungen des Diagrammes müssen hiermit genau übereinstimmen.

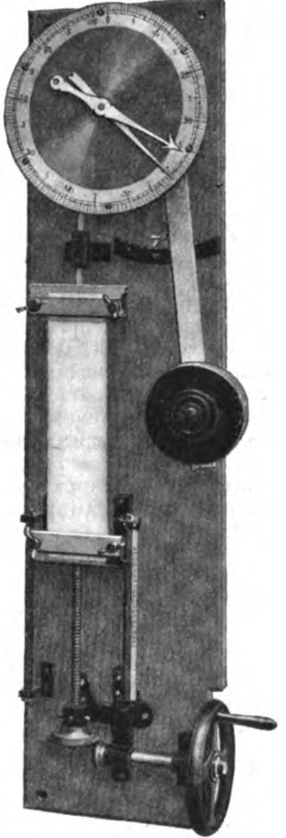


Fig. 7.

Zum Prüfen von Stoffen dient der Apparat Abb- 6. Stoffstreifen von 10 cm Länge und 5 cm Breite werden in den Apparat eingespannt. Die Bedienung des Apparates geschieht ebenfalls durch Drehen eines Handrades oder durch Transmissionsantrieb etc. Die Zerreißbarkeit und Dehnbarkeit des Stoffes wird, nachdem der Stoff zerrissen ist, an den Skalen abgelesen. Zu beobachten ist hierbei, daß die Streifen gleichmäßig breit geschnitten werden und es ist zu empfehlen, die zu prüfenden Streifen mittelst einer Schneidemaschine zu schneiden. Auf Apparat Abb. 6 können Streifen bis zu 40 cm Länge und 5 cm Breite ausprobiert werden. Will man nun Zerreißproben mit längeren und breiteren Stoffstreifen vornehmen, so dient hierzu der Apparat Abb. 7. Auch dieser Apparat zeigt die Zerreißfestigkeit und Dehnbarkeit genau an. Die hier angeführten Apparate sind sämtlich ohne Federn und garantieren somit genaue Resultate und sind auch stets durch Anhängen von Gewichten genau zu kontrollieren.

Sämtliche hier angeführte Apparate können von der Firma F. R. Poller, Leipzig. Lütznerstr. 34 bezogen werden.

Künstliches Holz. Von einer interessanten Erfindung, die vielleicht in der Holzindustrie mancherlei Veränderungen und Verbilligungen mit sich bringen wird, berichtet „Chambers Journal" in einem ausführlichen Aufsatze. Es handelt sich um ein Verfahren. durch das es angeblich möglich wird, auf einem überraschend billigen Wege ein ungewöhnlich widerstandsfähiges und dauerhaftes künstliches Holz zu erzeugen oder einen Holzersatz, der für viele Zwecke gegenüber dem Naturholz erhebliche Vorzüge aufweisen soll. Die Erfindung stammt von einem Franzosen L. Charré, der sich seit sechs Jahren mit diesem Problem beschäftigt hat und schließlich eine, wie es scheint, glückliche Lösung gefunden hat. Die genannte Zeitschrift, der wir die Verantwortung für ihre Angaben überlassen müssen. führt über diese neue Technik folgendes aus: Im Großbetrieb läßt

sich dieses Kunstholz ungleich billiger herstellen als Naturholz. Das Verfahren ist sehr einfach: als Rohmaterial wird Stroh verwendet. Die Garben werden der Länge nach gespalten, eine zu diesem Zweck konstruierte Maschine besorgt das auf mechanischem Wege. Der Strohmasse werden dann gewisse chemische Substanzen beigesetzt, wonach das Rohmaterial einem intensiven Kochprozeß ausgesetzt wird, der mit einem intensiven Druck verbunden wird. Dadurch wird die Strohmasse zu einem homogenen Stoff gepreßt. Das auf diese Weise gewonnene Material kann nun in allen Formen verarbeitet werden, zu Stäben, zu breiten Brettern oder zu dicken Balken von jedem gewünschten Umfang und jeder Länge. Dies Kunstholz ist härter und widerstandsfähiger als natürliches Weißholz, kann mit der Säge geschnitten werden und hinterläßt einen scharfen, klaren Schnitt. Da das Stroh in fast allen Teilen der Welt zu billigem Preis zu haben ist, stellen sich die Produktionskosten überraschend niedrig. Auch Brennholz kann auf diese Weise künstlich hergestellt werden; das Strohholz hat eine sehr große Heizkraft, brennt in einer langen Flamme und erzeugt wenig Rauch. Der Erfinder hat noch einen besonderen Apparat konstruiert, der diesem künstlichen Holze auf dem Gebiete der Streichholz-Industrie Geltung verschaffen soll. Das Material ist widerstandsfähiger als die natürlichen Streichhölzer, brennt besser und stellt sich vor allem billiger. Eine weitere Variante des Verfahrens ermöglicht auch die Herstellung von schmiegsamem Pappmaterial in der Art der Strohpappe. Das auf diesem Wege gewonnene Material ist stärker und dauerhafter als die gewöhnliche Strohpappe und eignet sich besonders zur Verpackung von Flaschen und ähnlichen Gegenständen. Es wird damit zu einem wertvolleren und billigeren Ersatzmittel als das bisher übliche Packmaterial, dessen Preise in den letzten Jahren stetig gestiegen sind. (Frankf. Ztg.)

Zellpech. Die Gewerkschaft Pionier in Walsum a. Rh. stellt nach einem von Dr. Trainer angegebenen Verfahren Zellpech aus Zellulose-Ablaugen her. Die Laugen, welche etwa 10% gelöste Stoffe enthalten, werden in Kestnerschen Apparaten bis auf 35° Bé eingedickt und dann in dampfgeheizten Trommeln auf festes Zellpech verarbeitet. Letzteres ist eine durchscheinende, kolophoniumähnliche, wasserlösliche Masse, die sich in der Hitze, ohne weich zu werden, zersetzt und schließlich ohne Qualm und Geruch verbrennt; es enthält neben etwa 11% Wasser und 15% Asche vor allem etwa 36% Kohlenstoff und eignet sich infolge seiner hohen Klebekraft vorzüglich für Brikettierungszwecke. — Die nicht zur Trockne gebrachten, sondern nur eingedickten Laugen werden in entschwefeltem Zustande als sog. Dusterit zur Bekämpfung des Straßenstaubes verwendet.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

10 b. G. 26 537. Herstellung eines Bindemittels aus eingedickter Ablauge der Sulfit-Zellulose-Darstellung. Zus. zu Pat. 246 289. — Gewerkschaft Eduard in Langen. — 11. III. 08.

12 o. H. 52 066. Herstellung hochsiedender Ketone aus Azeton und dessen Homologen. — Dr. J. Hertkorn in Hattersheim. — 13. X. 10.

38 e. O. 7719. Vorrichtung zum Zusammenpressen und Leimen von Holz. — Hermann Ochsler in Eisleben. — 23. VIII. 11.

22 h. K. 50 444. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten. — Dr. Gustav Koller, Forest Gate, England. 13. 2. 12.

22 i. P. 27 121. Kitt zum selbsttätigen Verschließen von Durchlochungen in Luftreifen. — George Herbert Price, Queenstown, Südafrika. — 16. VI. 11.

29 b. H. 55 012. Verfahren zum Scheiden der Wolle von Seide und Baumwolle oder von Seide; Zus. z. Anm. H. 53 315. — Dr. Rudolf Hömberg, Charlottenburg. 2. VIII. 11.

29 b. T. 16 998. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen; Zus. z. Anm. T. 15 850. — Dr. Wilhelm Traube, Berlin. — 5. VIII. 11.

75 c. M. 47 072. Auftragapparat für Klebstoffe, Farben, Lacke und dergl., bestehend aus einem mit Handgriff versehenen Materialbehälter und einer aus diesem gespeisten Auftragwalze. — Eduard Felix Müller, Leipzig-Lindenau. — 9. II. 12.

12 o. L. 31 671. Verfahren zur Herstellung von Zellulosexanthogenat. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 24. I. 11.

29 a. M. 42 680. Verfahren zur Herstellung künstlicher voller oder hohler Seidenfäden aus plastischer Masse. — Rudolf Mewes, Berlin. — 19. X. 10.

8 a. M. 44 154. Vorrichtung zum Färben, Waschen, Oxydieren und ähnlichem Behandeln von Textilgut in Wickelform (Copse-Kreuzspulen, Kettenbäume). — Heinrich Müller, Langenbielau. — 28. III. 11.

12 o. F. 33 019. Verfahren zur Darstellung von βγ-Dimethylerythren. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 8. IX. 11.

12 o. F. 33 068. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3); Zus. z. Pat. 235 311. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 18. IX. 11.

29 a. H. 54 538. Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Fäden, deren Zelluloselösung aus einem oben offenen Behälter unter Eigendruck nach der Spinndüse gelangt. — Julius Hübner, Manchester, Engl. — 15. VI. 11.

39 a. E. 16 669. Verfahren zur Herstellung von offenen und halboffenen Preßstücken aus Mischungen körniger oder faseriger Stoffe mit Harzen, Asphalt, Pechen, trocknenden Oelen und dergl. — Ernst L. Eppner, Gräfelfing b. München. — 17. II. 11.

12 o. B. 63 216. Verfahren zur Darstellung von α-γ-Butadien und seinen Derivaten. — Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 22. V. 11.

12 o. C. 20 227. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. — 12. I. 11.

12 o. C. 20 497. Verfahren zur Darstellung von Trimethylaethylen und gegebenenfalls von Isoamylalkoholen. — Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin. — 17. III. 11.

Erteilungen.

23 b. 249 593. Verfahren zur Abscheidung von festen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, Ceresin bezw. Ozokerit aus Erdölrückständen und Teeren. — Julius Tanne, Rozniatow, Galiz., u. Gustav Oberländer, Berlin. — 5. I. 11.

39 a. 249 512. Verfahren zur Herstellung von innen gehärteten Spielbällen aus Masse von Leim, Glyzerin und pulverförmigen Stoffen. — J. Traube, Charlottenburg, Karl Albin Gärtner und Karl August Nestler, Wiesa i. Sachsen. — 30. XI. 10.

39 b. 249 545. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen aus Formylzellulose oder Zellulosephosphoformiat. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 2. XI. 10.

8 k. 249 326. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Klebstoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel; Zus. z. Pat. 228 421. — Otto Wawrziniok, Dresden. — 18. XII. 10.

39 a. 249 256. Verfahren zum sicheren Ueberführen des aus einer Schlitzdüse austretenden Zellulosestreifens in das Koagulationsbad und die daran anschließenden Bäder. — Jaques Edwin Brandenberger, Thaon-les-Vosges-Vogesen, Frankr. — 26. III. 11.

8 k. 249 942. Verfahren zum Verfilzen tierischer Fasern. — Fa. C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a. Rh. — 1. I. 11.

29 a. 249 002. Vorrichtung zum gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen von Kunstfäden in einem Arbeitsgange mittels sich drehender, mit einer Spinndüse versehener Hohlspindel. — Karl Rudolf Linkmeyer, Hirschberg i. Schles. — 17. VI. 11.

8 k. 249 943. Verfahren zur Reinigung von Mercerisierabfallauge oder ähnlichen Abwässern mittels in der Flüssigkeit durch Zusatz von Chemikalien erzeugter voluminöser Niederschläge und Gasströme. — J. P. Bemberg Akt.-Ges., Barmen-Rittershausen. — 31. I. 11.

12 o. 249 947. Verfahren zur Herstellung von zur Ueberführung in Kautschuk oder kautschukartige Massen geeigneten Kohlenwasserstoffen. — Dr. Kurt Gottlob, Elberfeld. — 30. XII. 10. — Priorität aus der Anmeldung in Oesterreich vom 30. VIII. 10. anerkannt.

22 h. 249 955. Verfahren zur Verlangsamung oder Verhinderung der Selbstveränderung, sowie der Zerstörung durch Licht und Oxydation und Erhöhung der Streichfähigkeit von Oelen, Fetten und flüchtigen Lacken sowie deren Produkten in regelbarer Weise; Zus. z. Pat. 239 289. — Dr. Wolfgang Ostwald, Leipzig. und Walter Ostwald, Buckow. — 23. III. 09.

39 a. 249 777. Verfahren zur Herstellung von heißvulkanisiertem Schaum aus Kautschuk, Guttapercha und Balata. — Fritz Pfleumer, Dresden. — 7. VIII. 10.

39 b. 249 802. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften der aus Lösungen gewonnenen Kautschukmasse. — Dr. Paul Alexander, Charlottenburg. — 25. XII. 09.

39 b. 249 868. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen. — Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange, London. — 24. X. 11.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. August 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 15

Schadhafte Kunstseide-Luftspitzen.

Von Dr. Hermann Stadlinger (Chemnitz).

(Aus der textilchemischen Abteilung des öffentl. chemischen Laboratoriums Dr. Huggenberg und Dr. Stadlinger.)

Schadhafte Kunstseide-Luftspitzen, bald von Privaten, bald von Gerichtsbehörden zur Begutachtung übersandt, sind zu einem recht häufig wiederkehrenden Objekt meiner textilchemischen Untersuchungs-Tätigkeit geworden. Hierin mag ein Fingerzeig dafür liegen, daß die Herstellung dieses schönen Handelsartikels noch nicht alle Klippen überwunden hat oder zum mindesten eine heikle Aufgabe ist. Es dürfte daher im Interesse einer gedeihlichen Weiterentwicklung der Luftspitzen-Fabrikation gelegen sein, die Luftspitzenfrage einmal vom chemischen Standpunkte aus zu behandeln und zwar an Hand der von mir beobachteten Material- und Herstellungsfehler, denn diese zeigen uns am besten, wie wir künftige Schäden vermeiden können.

Die Technik der Kunstseide-Luftspitzen-Fabrikation nach dem sog. Trockenbeizverfahren — ich möchte nur dieses zum Gegenstand meiner Besprechung machen — erscheint recht einfach: Ein sog. „Stickuntergrund" aus Baumwolle wird mit korrosiven Salzen, meist Tonerdesulfat, imprägniert, hierauf mit „ätzecht gefärbter" Kunstseide unter Mitverwendung von gleichfarbiger Baumwolle (zur Festigung) kunstvoll bestickt und nun im Karbonisierofen etwa 15 Minuten lang einer trocknen Erhitzung auf 120° ausgesetzt. Dieser Wärmegrad genügt, um den präparierten Untergrund völlig mürbe zu machen, ohne dabei Festigkeit und Glanz der aufliegenden Stickerei zu beeinträchtigen. Man klopft alsdann die „karbonisierte" Stickerei in besonderen Klopfmaschinen unter gleichzeitigem Absaugen des abfallenden Staubes aus, wodurch die eigentliche Stickerei übrig bleibt, die man durch Eintauchen in Benzin von den letzten Staubresten befreien und nötigenfalls zuletzt mit einem Appreturpräparat festigen kann. — Dies ist in großen Zügen das Verfahren, welches trotz seiner scheinbaren Einfachheit doch sehr leicht zu fehlerhafter Ware führt, wenn nicht in allen Fabrikationsstadien mit größter Vorsicht gearbeitet wird und beste Rohmaterialien Verwendung finden. — Hieraus erklären sich auch die vielfachen Zivilprozesse und Schadenersatzansprüche, die der Lieferung verdorbener Luftspitzen auf dem Fuße folgen, wobei es als besonderes Uebel empfunden wird, daß in vielen Fällen an der schadhaften Luftspitze die wirkliche Ursache des Schadens nachträglich gar nicht mehr mit Sicherheit festzustellen ist. Kann man es unter diesen Umständen bei ungenügender Aufklärung des Falles dem Kunstseidefabrikanten, dem Färber, dem Sticker oder dem Karboniseur verübeln, wenn einer die Schuld auf den anderen abwälzt, im Bewußtsein sein Bestes geliefert zu haben? Die mannigfachen „Luftspitzen-Prozesse", bei denen ich als gerichtlich bestellter Sachverständiger tätig war, beschäftigten sich fast stets mit geradezu lächerlich kleinen Streit-Wertsummen als Streitgegenstand; doch konnte man es verstehen, daß die Parteien ungeachtet der hohen Prozeßkosten nach gerichtlicher Entscheidung drängten, lag doch im Verzicht auf bestehende Rechte oder im Eingehen auf Vergleich die große Gefahr, daß in künftigen Schadenfällen vom Unschuldigen wiederum die Kosten für Arbeitslohn und verdorbenes Material getragen werden müßten. So erhoffen denn die Parteien vom chemischen Sachverständigen wissenschaftliche Aufhellung des Streitfalles und vom Richter ihr gutes Recht, Aufgaben, um die gar häufig weder Chemiker, noch Jurist zu beneiden sind.

Bei Beurteilung solcher Schäden wird man zweckmäßig die Rohmaterialien und einzelnen Herstellungsphasen getrennt ins Auge zu fassen haben. — Unter den Rohmaterialien ist es zunächst die Kunstseide, an deren Qualität wir die höchsten Ansprüche stellen müssen. Im Chemnitzer-Plauener Gebiet sind es unter den bekannten Kunstseidetypen: Nitroseide, Viskose und Glanzstoff, namentlich die beiden ersteren, die das Ausgangsmaterial für die Luftspitzen-Herstellung bilden. Jede dieser Kunstseiden hat ihre gewissen Vorzüge. Für die Luftspitzen-Fabrikation macht sie der billige Preis und der hohe Glanz gegenüber Naturseide besonders geeignet; Nitroseide zeigt flimmernden, Viskose silberartigen und Glanzstoff mehr glasartigen Glanz, wobei natürlich die verschiedene Fabrikationsweise der einzelnen Fabriken nicht ohne Einfluß bleibt. In der Farbe erkennt der Fachmann die Nitroseide und Glanzstoffseide ohne weiteres am

reinen oder bläulichen Weiß, während Viskoseseide geblichen Stich zeigt.

Um Nitroseide von den anderen Fabrikaten chemisch zu unterscheiden, bedient man sich zweckmäßig der Diphenylamin-Schwefelsäure, welche die Seiden dieser Art sofort intensiv blau färbt, da sie stets noch Spuren von Salpetersäureestern enthalten. Auch Rutheniumrot kann nach Beltzer als Reagens zur Kennzeichnung der einzelnen Kunstfasern dienen: Rutheniumrot färbt Zellulose gar nicht an, zeigt dagegen zu den natürlichen Verunreinigungen der Zellulose eine gewisse Vorliebe, die in einer Ausfärbung der harzigen und schleimigen Substanzen ihren äußerlichen Ausdruck findet. Während rohe ungebleichte Baumwolle von Rutheniumrot nur schwach angefärbt wird, färbt sich Nitrozellulose mit erwähntem Reagens gar nicht, Dinitrozellulose stark rot, Kupferseide schwach und Viskoseseide intensiv rosa an. Auch Methylenblau in 2%iger Lösung ist zur Unterscheidung dieser 3 Kunstseidetypen geeignet: es färbt die Nitroseide lebhaft marineblau, die Kupferzellulose nur schwach und die Viskose stark blau an. Nicht unerwähnt sei endlich das verschiedenartige Verhalten der einzelnen Kunstseiden zu konzentrierter Schwefelsäure. Viskose wird beim Uebergiessen rötlich bräunlich und nach einer Stunde rostbraun gefärbt, während Kupferoxydammoniak-Seide bei gleicher Behandlungsweise zunächst gelblich und nach einer Stunde gelb-bräunlich gefärbt wird. Nitrozelluloseseide bleibt beim Uebergießen mit Schwefelsäure fast farblos und färbt sich erst in etwa 1 Stunde schwach gelblich an.

Ich habe mich mit der Unterscheidung der drei wichtigsten Kunstseidetypen etwas eingehender befaßt, weil es für die Herstellung der Luftspitzen, insbesondere für das Färben der Rohware, wie ich später zeigen werde, nicht gleichgültig ist, welche Kunstseide im Einzelfalle verwendet wird. Der Färber wird daher gut tun, solche einfache Prüfungen dann auszuführen, wenn ihm die Natur der Kunstseide unbekannt ist, um sich vor Nachteilen zu schützen.

Von einer zur Luftspitzen-Fabrikation für das Trockenbeizverfahren brauchbaren Kunstseide müssen wir vor allem verlangen, daß die zu verwendende Ware nach halbstündigem Erhitzen auf 120° C. möglichst konstant in Bezug auf Festigkeit, Dehnbarkeit, Glanz und Griff verbleibt. Unsere großen Kunstseidefabriken sollten in ihrem eigenen Interesse keine Kunstseide für gedachten Zweck in den Verkehr bringen, die nicht auf Karbonisierechtheit vorgeprüft wurde. Eine Kunstseide mag für alle anderen Verwendungsarten vorzüglich geeignet, für die Herstellung von Luftspitzen aber vollkommen unbrauchbar sein, wie ich mich vielfach überzeugen konnte. Man kann dem Färber unmöglich zumuten, jede Kunstseide einer vorherigen Prüfung auf karbonisierechte Eigenschaften hin zu unterziehen. Er muß a priori blindlings die Gewißheit haben, daß die Ware tadellos ist. Jedenfalls empfiehlt es sich für den Färber, wenn er von jeder Partie einige ungefärbte und gefärbte Strängchen unter Zeugen entnimmt und versiegelt aufbewahrt, um dann wenigstens nachträglich, wenn Reklamationen laut werden, feststellen zu lassen, ob die Kunstseide karbonisierecht geliefert worden war.

Ich gebe in Nachstehendem eine kleine Uebersicht der Festigkeits- und Dehnbarkeitsverluste einiger von mir geprüfter Nitroseiden des Handels, um den Einfluß halbstündigen Erhitzens auf 120° zum Ausdruck zu bringen:

	Kunstseidemarke				
Festigkeit	C	T	O	M	S
vor dem Erhitzen	143 g	171 g	191 g	174 g	156 g
nach „ „	127 „	120 „	177 „	186 „	morsch,
somit Verlust:	ca. 9%	ca. 29%	ca. 7%	Zunahme kein Verlust	ca. 100%

Dehnbarkeit	C	T	O	M	S
vor dem Erhitzen	8,6	10,2	11,3	11,0	?
nach „ „	3,4	5,3	7,2	11,9	?
somit Verlust:	ca. 40%	ca. 48%	ca. 35%	kein Verlust	?

Hieraus ist ersichtlich, daß von den 5 Nitroseiden die Marke „S“ am meisten, nach dieser die Marke „T“ an Festigkeit gelitten hatte, während bei Marke „O“ und „C“ nur geringer Festigkeitsverlust, bei Marke „M“ sogar Festigkeitszuwachs zu verzeichnen war. Die Marke „S“ war übrigens technisch mit Schwefelsäure verunreinigt, was das ungünstige Ergebnis ohne weiteres erklärt.

Mit dieser Gegenüberstellung soll selbstverständlich nicht gesagt sein, daß alle von mir untersuchten Nitroseiden nach dem Erhitzen auf 120° solche Festigkeitsverluste gezeigt hätten, denn eine große Zahl derselben erwies sich sogar äußerst widerstandsfähig. So fand ich unlängst eine neue Nitroseide, die etwa 47 Minuten Temperaturen von 104—109°, 20 Minuten einer Erhitzung auf 120° unterlegen hatte und dabei in ihrer Festigkeit von 174 g auf 186 g, in ihrer Dehnbarkeit von 11 auf 11,9 angestiegen war.

Unsere erstklassigen Fabriken wissen heute sehr gut, daß eine sachgemäße Denitrierung, sowie das Fehlen saurer Verunreinigungen geradezu ausschlaggebend für die Verwendbarkeit einer Kunstseide zur Luftspitzenfabrikation ist.

Daß vielfach saure Nitroseiden auf den Markt geworfen werden, habe ich zur Genüge beobachtet. Anscheinend handelte es sich dabei um Ware, die einem ungenügend erprobten Fabrikations-Verfahren ihr Dasein verdankte. Jeder Eingeweihte weiß, wie schwierig die Herstellung von tadelloser Kunstseide ist und wie selbst geringfügige Betriebsfehler zu größten Schäden führen können. So fand ich wiederholt eine „Ia Ware“, die bei hoher Glanzlosigkeit beträchtliche Mengen an freier und gebundener Schwefelsäure enthielt. In einem Falle wurden zur Absättigung der in 100 g Nitroseide enthaltenen freien Schwefelsäure 5,7 ccm, im anderen Falle 6,6 ccm Normalalkalilauge verbraucht. Solche Produkte müssen unbedingt zu streifiger Färbung, im Karbonisierofen aber zu Zerstörung der Luftspitze und der Farbnuance führen. Kalkig aussehende Nitroseiden, mag auch die Fleckigkeit nur auf wenige Punkte beschränkt sein, sind daher stets verdächtige Produkte, denn in der Regel greift das Uebel beim Lagern der Ware immer weiter um sich. Der Färber kann sich durch Benetzen der glanzlosen Stellen mit Wasser und Hinzubringen von blauem Lakmuspapier an der starken Rötung des Papieres leicht überzeugen, daß hier saure Verunreinigungen bestehen und wird deshalb stark saure Nitroseiden sofort zurückweisen, um nicht nachträglich, wenn die Ware gefärbt ist und morsche Eigenschaften besitzt, zur Verantwortung darüber gezogen zu werden, er hätte nicht „ätzecht“ gefärbt.

Sachgemäße Denitrierung ist ein weiteres Erfordernis, das wir an gute Nitroseide stellen müssen, da die nachträgliche Abspaltung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen die Oxydation, bezw. Hydrolysierung der Zellulose außerordentlich begünstigt und zum Faulwerden der Ware beim Karbonisieren führen kann. Daß auch unsachgemäßes Bleichen und Trocknen bei Herstellung der Kunstseide von größter Wichtigkeit für Festigkeit und Dauerhaftigkeit des Produktes werden kann, sei nur nebenbei erwähnt. Beim Bleichen hat man hauptsächlich mit einer Bildung von Oxyzellulose zu rechnen, wenn die Bleichlösungen zu stark angewendet werden. Die Fasern halten das Chlor außerordentlich zähe fest, so daß oft erst nach Verlauf von einigen Monaten während des Lagerns der Ware die verborgenen Schäden durch Gelbfärbung und dergl. zu

Tage treten. Das Bleichen muß daher mit größter Vorsicht möglichst langsam vorgenommen werden.

Auch bei den Kupferoxydammoniak- (Glanzstoff) und Viskose-Kunstseiden werden Prüfungen auf Karbonisierechtheit zweckmäßig vorzunehmen sein, wiewohl bei diesen Produkten Faserschwächungen infolge Säurewirkungen viel weniger in Frage kommen.

Viskose ist besonders auf die Farbnuance zu prüfen, die sie nach Erhitzung auf 120° erhält. Es sind mir Viskosen begegnet, die nach dieser Behandlung intensiv gelben Farbenumschlag aufwiesen, welches Verhalten durchaus nicht gleichgiltig ist, wenn der Färber auf zarte helle Farben arbeitet.

Die zur Festigung der Stickerei mitzuverstickende Baumwolle hat wohl kaum jemals Veranlassung zur Entstehung von Luftspitzenschäden gegeben, es sei denn, daß sie unsachgemäß gefärbt worden wäre (siehe unten). Dagegen kann der sogenannte Baumwoll-Stickuntergrund zum Uebeltäter werden, wenn er in unsachgemäßer Weise präpariert worden ist. Wie schon früher erwähnt, bedient man sich als Aetzmaterial meist der schwefelsauren Tonerde. Einige andere Substanzen sind mir aus Zivilprozessen bekannt geworden, doch sehe ich im Interesse der Wahrung von Fabrikations-Geheimnissen davon ab, sie zu benennen.

Als bedenkliche Imprägnierungsmittel muß ich alle in der Hitze flüchtigen korrodierenden Substanzen, so z. B. Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen oder Chlormagnesium bezeichnen, denn man hat mit der Möglichkeit zu rechnen, daß diese Körper während des Karbonisiervorganges auch im Bereiche der Kunstseidestickerei Schaden stiften. Mit Recht ist in einigen Zivilprozessen seitens der Parteien die Frage gestellt worden, ob der Untergrund Substanzen enthielt, die bei der Karbonisierungs-Temperatur flüchtig sind. Ich kann daher die Karboniseure vor Verwendung derartiger Chemikalien nur warnen. Jedenfalls muß die Imprägnierung des Stickuntergrundes eine solche sein, daß beim Erhitzen des Stoffes auf 120° in längstens 15 Minuten völliges Mürbwerden eintritt. Eine längere Zeitdauer ist deshalb nicht wünschenswert, weil die Stickereien in diesem Falle ungewöhnlich lange der Karbonisierungs-Temperatur ausgesetzt werden müssten, was im Interesse der Festigkeit der Kunstseidestickerei bedenklich erscheint.

Gleichzeitige Imprägnierung des Stickuntergrundes mit Schwefelsäure — etwa als absichtlicher Zusatz zum Tonerdesulfat —, um das Mürbewerden beim Karbonisieren zu beschleunigen, ist nicht ratsam, da die Schwefelsäure infolge ihrer hohen Wasseranziehungs-Fähigkeit den Untergrund zu sehr durchfeuchten und so die Gefahr eines Uebertrittes korrosiver Salze in die Stickerei heraufbeschwören kann. Kleinere technische Verunreinigungen der Imprägnierungssalze mit Schwefelsäure schaden natürlich nichts.

Da in einem Prozeßfalle wegen der Möglichkeit solcher Säureschädigung die Frage gestellt wurde, wieviel kg Baumwollstoff mit 100 kg wässeriger Salzlösung imprägnierbar wären, habe ich diesbezügliche praktische Versuche angestellt mit dem Ergebnis, daß mit diesem Quantum allermindestens 100 kg (nach unten abgerundet, denn der Versuch ergab 145 kg) Stickuntergrund imprägniert werden können, im Gegensatz zu der Behauptung, daß diese Salzlösung für höchstens 10 kg Baumwollstoff ausreiche.

Nach Besprechung der wichtigsten Rohmaterialien dürfte nunmehr auf die einzelnen Phasen des Herstellungsverfahrens der Luftspitzen einzugehen sein. Von besonderer Wichtigkeit ist hierbei ein sachgemäßes ätzechtes Färben der Kunstseide. Als erster Grundsatz hierbei gilt: Jeder Kunstseidetyp erfordert sein besonderes Färbeverfahren, d. h. man kann Nitroseide nicht nach dem gleichen Verfahren und mit dem gleichen Farbstoff färben, wie wenn es sich um Färben von Viskose oder Glanzstoff handelt. Wie notwendig die Beibehaltung dieser Vorschrift ist, beweist die von wenig Sachkenntnis sprechende Aussage eines Färbers: „ich färbe immer nach einem Rezept, mag es Viskose oder eine andere Kunstseide sein." Man möge sich doch vergegenwärtigen, daß eine Nitroseide infolge ihres Gehaltes an Stickstoff, wie auch Hydro- und Oxyzellulosen, außerordentlich der natürlichen Seide und Wolle ähnelt und deshalb keiner Vorbeize bedarf, während z. B. Glanzstoff der reinen Zellulose ähnelt, also für die Aufnahme vieler Farbstoffe vorgebeizt werden muß. Viskose ist für substantive Farbstoffe außerordentlich aufnahmefähig, Nitroseide zeigt hierzu geringere Affinität, wohl aber zu basischen Farbstoffen. Viskose und Glanzstoff ähneln somit in färberischer Hinsicht außerordentlich der mercerisierten Baumwolle. — Die Notwendigkeit einer Kenntnis der Natur der zu färbenden Kunstseide liegt daher offen zu Tage und möge deshalb nochmals auf die unter „Kunstseide" niedergelegten Unterscheidungsmerkmale verwiesen sein. — Es kann hier nicht meine Aufgabe sein, auf die einzelnen Färbeverfahren zu weit einzugehen. Nur folgendes sei erwähnt: Substantive Farben (Diaminfarben) sind für Nitroseide nicht empfehlenswert, während für Glanzstoff und Viskose substantive Farbstoffe als geeignet bezeichnet werden können. Helle Nuancen sind bei letztgenannten Seidenarten mit basischen Farbstoffen zu erzielen, doch ist für satte Farbentöne Vorbeizung notwendig. Ganz und gar ungeeignet sind für ätzechte Färbungen die Schwefelfarbstoffe. Auch Anilinschwarz kann ich nicht empfehlen. Anwendung von Mineralsäure beim Färben von Kunstseide ist stets gefährlich, da schon ein spurenweises Auftreten von unausgewaschener Säure bei der Karbonisierungstemperatur (120° C.) schädlich zu wirken vermag. Es empfiehlt sich, den Nitroseiden — bei Viskose und Glanzstoff ist dies weniger notwendig — vor dem eigentlichen Färben ein Bad (etwa 2% vom Gewicht der Ware) von essigsaurem Natron zu geben; hierdurch wird freie Mineralsäure, die der Kunstseide von der Fabrikation anhaftet, in unschädliches mineralsaures Natron übergeführt. Nach dieser Passage spült man tüchtig und färbt in bekannter Weise. Ein sehr gutes Schwarz für Trockenätze ist das Janusschwarz, während ich z. B. mit dem so prächtigen Columbia-Echtschwarz sehr ungünstige Resultate zu verzeichnen hatte, wie nachstehende kleine Uebersicht darlegen möge.

Obourg-Kunstseide.

mit Janusschwarz gefärbt:

nichterhitzt	183 g Festigkeit	Verlust
auf 120° erhitzt . .	147 „ „	rund 20%

mit Columbia-Echtschwarz gefärbt:

nichterhitzt . . .	184 g Festigkeit	Verlust
auf 120° erhitzt:	völlig faul, nicht meßbar	rund 100%

Hieraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß die mit Columbia-Echtschwarz bestechend schön gefärbte Kunstseide für die Trockenbeize absolut unbrauchbar gewesen wäre.

Bei der Wahl neuer Farbstoffe kann dem Färber deshalb dringend empfohlen werden, die Farbstoffabriken jeweils zu befragen, ob der Farbstoff karbonisierecht und für den betreffenden Kunstseidetyp auch geeignet ist.

Da die Festigkeit der Kunstseide im nassen Zustande bekanntlich sehr herabgemindert ist, sind als Färbegefässe nur glatte Gefäße zu verwenden, die ein Hängenbleiben oder Zerreissen der Seide ausschließen. Zur Vermeidung des Ueberhitzens der Farbbäder benützt man am besten direkten Dampf. Ein Abwinden an der Docke ist keinesfalls statthaft, da es zum Zerreissen der nassen Ware führen würde. Das Abschleudern sollte nur nach dem Einwickeln der Ware in ein Tuch vorgenommen werden. Unmittelbar darauf ist die

nasse Kunstseide an einem mäßig warmen Ort zu trocknen, wobei natürlich jede Ueberhitzung auszuschließen ist. Zum Avivieren der gefärbten Ware darf niemals Schwefelsäure verwendet werden, da diese die Faser vollkommen zerstören würde, wenn später karbonisiert wird. — Im Anschluß an die Betrachtung der Färbeverfahren für die Kunstseide sei auch in Kürze der färberischen Behandlung der Baumwolle gedacht. Hier möchte ich vor Verwendung der Schwefelfarbstoffe warnen. Erst kürzlich war ich in der Lage, bei morschen Luftspitzen festzustellen, daß wohl die Kunstseide intakt, die mitverstickte Baumwolle dagegen vollkommen faul geworden war. Bei genauer Prüfung zeigte sich, daß die Baumwolle mit einem Sulfinschwarz — entgegen der Vorschrift: substantiver Farbstoff! — gefärbt wurde. Ob eine alkalische Nachbehandlung oder eine solche mit Natriumazetat stattgefunden hatte, ließ sich nachträglich nicht mehr mit Sicherheit feststellen. Jedenfalls muß damit gerechnet werden, daß von den Schwefelfarbstoffen infolge sog. intramolekularer Oxydation des Farbstoffes, wie auch durch Oxydation anhaftenden Schwefels Schwefelsäure entstehen kann, die bekanntlich für die Frage der Faserschwächung von allergrößter Bedeutung ist, namentlich wenn Erhitzung der Faser auf 120° beim Karbonisieren erfolgt.

Ich komme nun zum Versticken der Kunstseide. Auch bei diesem Arbeitsgange empfiehlt sich mancherlei Vorsicht. Eine Gefahrenquelle bietet das Aufbewahren der fertigen Stickereien in feuchten Räumen. Wie schon früher erwähnt, ist der baumwollene Stickuntergrund infolge seiner Imprägnierung mit hygroskopischen Salzen in nicht unbeträchtlichem Grade befähigt, aus der Atmosphäre Wasser anzuziehen. Auch die Kunstseide, namentlich die Viskose, besitzt diese Eigenschaft in besonderem Maße. Ueberläßt man solche feuchtgewordene Stickereien der Lagerung, so wird die Kunstseide infolge ihrer hydrophilen Eigenschaften nach und nach auch Feuchtigkeit aus dem Untergrund anziehen und damit gleichzeitig Verunreinigung durch korrosive Salze erfahren. Eine solche „Infizierung" der nicht karbonisierten Stickerei ist gleichbedeutend mit ihrem späteren Untergang im Karbonisierofen. Hier bedarf es gar nicht erst der hohen Karbonisierungstemperatur von 120°, um die Zerstörung der Textilfaser einzuleiten und es ist grundfalsch, aus jeder zerstörten Stickerei den Schluß auf stattgehabte Ueberhitzung beim Karbonisieren zu ziehen, wie dies so häufig geschieht. Bei einer solchen unbeabsichtigten Salzwanderung vom Stickuntergrund in die Stickerei sind ohne Zweifel jene Partien am meisten gefährdet, die mit dem präparierten Baumwollstoff in unmittelbarer Berührung stehen. Hauptsächlich sind dies die feinen Verbindungsfäden und Luftornamente, die zwischen den dicken Kunstseideblumen liegen. Letztere dagegen werden sich verhältnismäßig widerstandsfähig verhalten, es sei denn, daß die Durchfeuchtung der Stickerei eine ungewöhnlich starke gewesen wäre. Wird eine solche verunreinigte Stickerei später in normaler Weise karbonisiert, dann können die dicken Blumen tadellos erhalten sein, während das umgebende feine Gewebe mehr oder minder zerstört ist. Ein solcher Fall lag mir erst unlängst zur Begutachtung vor. Hierbei wurde seitens der einen Partei der Standpunkt vertreten, die Ware wäre im Karbonisierofen zu stark erhitzt worden. Glücklicherweise fand sich noch unkarbonisierte Stickerei vor, die bei einem von mir mit größter Vorsicht ausgeführten Karbonisierversuch gleichfalls schadhaft wurde. Der Fehler konnte demnach unmöglich am Karbonisieren liegen. Auffällig war hierbei das Bild, das die karbonisierte, aber noch nicht ausgeklopfte Stickerei samt dem braungewordenen Untergrunde zeigte. Man konnte unschwer erkennen, daß der Untergrund überall dort, wo er an die Stickerei angrenzte, verhältnismäßig hellfarbig, in den nichtbestickten Bezirken aber dunkelbraun geworden war. Die hellfarbigen Partien des Untergrundes stellten einen förmlichen Saum um die Stickerei dar! Ich konnte mir diese auffällige Erscheinung nur dadurch erklären, daß der Untergrund infolge des Salzaustausches mit der Stickerei an den helleren Stellen ärmer an Imprägnierungssalzen geworden und dadurch nicht so stark verbrannt worden war, wie an den dunkleren Stellen. Die Schlußfolgerung auf eine frühere Durchfeuchtung der nicht karbonisierten Stickerei, sei es während des Stickens, sei es während des Lagerns der fertigen Stickerei, lag daher ungemein nahe. Da aus den Prozeßakten hervorging, daß das Besticken in einem Fabrik-Neubau stattgefunden hatte, mußte die Durchfeuchtung in diesen Räumen zunächst in Frage kommen. Jedenfalls wird man der Aufbewahrung halbfertiger Luftspitzenstickereien besonderes Augenmerk zu widmen haben, sei es beim Sticker, sei es beim Karboniseur. Insbesondere muß die Lagerung in feuchten Räumen sorgfältig vermieden werden.

Eine weitere Gefahrenquelle zum Eintritt von Materialschäden bietet das unsachgemäße Karbonisieren der Stickerei. Bekanntlich dienen zum Karbonisieren der halbfertigen Ware mit Leuchtgas geheizte Oefen, durch deren Mitte der zu karbonisierende Stickereistreifen auf beweglichen Rollen in langsamem Zug geführt wird, wobei Erhitzung auf höchstens 120° stattfinden darf. Die Karbonisiertemperatur muß mit dem Thermometer sorgfältig kontrolliert werden, da eine Ueberhitzung der Stickerei infolge plötzlich gesteigerten Gasdruckes zu Zerstörung der Kunstseide führen muß. Ich habe deshalb die Anbringung von Thermoregulatoren oder elektrischen Kontaktthermometern angelegentlich empfohlen. Durch diese Vorrichtung sind Ueberhitzungen so gut wie ausgeschlossen. Auch bieten solche Sicherheitsmaßregeln den Vorteil, daß sich der Karboniseur im Streitfalle jederzeit darauf berufen kann, alles getan zu haben, was im Interesse einer sorgfältigen Temperaturkontrolle des Ofens geboten ist. Die Karbonisieröfen müssen selbstverständlich mit rasch funktionierenden Entlüftungs-Vorrichtungen versehen sein, die es gestatten, kühle trockene Luft zuzuführen, falls wider Erwarten eine plötzliche Temperaturerhöhung eintreten sollte. Zuverlässige Arbeitskräfte sind eine Grundbedingung für den Ausfall gleichmäßiger karbonisierter Ware.

Als letzte Arbeitsphase ist das Klopfen der karbonisierten Stickerei zu erwähnen. Der Karboniseur verwendet hierzu Klopfmaschinen, deren Konstruktion ein gleichzeitiges Absaugen des anfallenden Staubes gestattet. Luftspitzenschäden können u. a. dann entstehen, wenn die Bürsten ungleichmäßig abgearbeitet sind oder wenn zu ihrer Herstellung minderwertiges und nicht elastisches Material verwendet wurde.

Damit schließe ich meine Betrachtungen. Mögen sie dazu beitragen, die gesunde Weiterentwicklung eines schönen Industriezweiges unseres Sachsenlandes zu fördern, dann wäre der Zweck dieser Zeilen erfüllt!

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mitscherling.

(Fortsetzung.)

5. Wir gelangen nun aus dem Kollodiumhause in den Spinnsaal. Man muß sich dieses nicht so einfach vorstellen, denn das Kollodium läßt sich sehr schwer durch Leitungen überführen. Erfolgt nämlich die Zuführung nicht unter Druck, so bleibt das Material infolge seiner Reibung in den Leitungen einfach stehen. Aber wenn auch mit Druck gearbeitet wird, so müssen dazu ganz besonders konstruierte Apparate sein, da sonst der Nutzeffekt, durch die Eigenartigkeit der Materie des angesaugten Kollodium, infolge des außerordentlich niedrigen Siedepunktes des zur Verwendung kommenden Lösungsmittels, vollkommen ausgeschlossen wird. Der Kolben einer Pumpe, welcher während seiner Ansaugeperiode eine Depression erzeugt, die niemals mehr als die Höhe des Barometerstandes erreichen kann, wird demzufolge eine Verdampfung des Aether stattfinden lassen, welche jeden Nutzeffekt ausschließt. Diesen Uebelstand beseitigt das Verfahren von Desmarais, Morone und Denis (D.R.P. 197167 29. 3. 1905, schweizerisches Patent 33335, französisches Patent 342655.) Die Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpen mit gesteuerten Ansaugeventilen arbeiten.

Im Spinnsaal sind diverse Spinnmaschinen aufgestellt. Bevor ich aber auf Einzelheiten eingehen kann, möchte ich über das Prinzip im allgemeinen reden.

Das gut entlüftete und filtrierte Kollodium soll zu einem Faden versponnen werden; es dürfte immerhin bekannt sein, daß Kollodium an der Luft erstarrt, indem die flüchtigen Bestandteile verdunsten. Auf dieser Eigenschaft beruht die Kunstseidefabrikation, d. h. aus Kollodium wird ein Faden gezogen. Und zwar findet folgender Vorgang statt: das Kollodium wird unter Druck durch feine Oeffnungen gepreßt und zum Erstarren gebracht. Dafür gibt es zwei verschiedene Wege. Erstens, daß man den aus der Düse austretenden Faden auf einem möglichst langen Weg zu den Aufwicklungsvorrichtungen gelangen läßt, oder, zweitens, daß man den Faden durch solche Lösungen bringt (z. B. Wasser), die ihn sofort erstarren lassen.

Es ist wohl ohne weiteres einzusehen, daß der erste Weg den großen Nachteil hat, daß dabei durch Verdunstung viel Lösungsmittel verloren gehen muß, daß zweitens dadurch die Luft des Spinnsaales mit schädlichen Aether-Alkoholdämpfen geschwängert wird, und dadurch zur schon explosiven Masse noch eine explosive, feuergefährliche Atmosphäre geschaffen wird. Außerdem ist die Erstarrung immer von der Beschaffenheit der Umgebung abhängig, und da diese immer großen Schwankungen unterworfen ist, so wird ein sehr ungleichmäßiges Material erzeugt.

Im anderen Falle finden wir diese Umstände fast beseitigt. Allerdings würde der Faden in reinem Wasser allein sehr ungleichmäßig ausfallen, daher erneuert man am zweckmäßigsten erst dann das Fällungswasser, wenn es eine gewisse Konzentration schon überstiegen hat und auf die Nitroseide lösend einwirken würde. Im Jahre 1905 sind eine Unmenge von Patenten erteilt worden, so daß man oft nicht mehr im klaren ist, ob man etwas fabrikmäßig betreiben darf, oder ein Verfahren verletzt. Der Gebrauch, wie ich schon oben erwähnt habe, als Hauptbestandteil meines Lösungsmittels Methylalkohol zu verwenden, bringt es schon von selbst mit sich, daß die Fäden, welche im Wasser erstarren sollen, diesem den größten Teil des Lösungsmittels, also Methylalkohol, abgeben. Methylalkoholhaltiges Wasser ist aber viel vorteilhafter als reines Wasser, da der Faden dabei viel fester wird, denn wasserhaltiger Methylalkohol bewirkt eine vollkommene Fällung der Nitrozellulose.

A. Lumière et ses fils in Lyon kennzeichnen ein Verfahren dadurch, daß sie als Fällungsmittel die bekannten Lösungsmittel für Nitrozellulose verwenden, nachdem ihnen Wasser oder andere geeignete Stoffe in solchen Mengen zugesetzt wurde, daß dadurch ihr Lösungsvermögen für Nitrozellulose gerade noch aufgehoben wird. D.R.P. 177957 vom 16. XII. 05, französisches Patent 361960.

Das Prinzip einer Spinnmaschine ist aus der Figur 1 zu ersehen. Die Kollodiumfaser tritt aus A

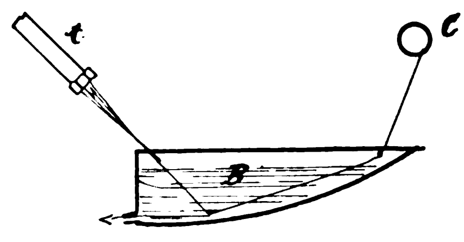
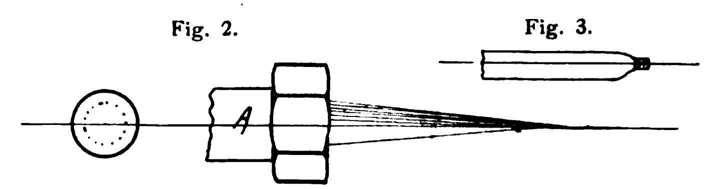


Fig. 1.

durch eine Düse in die Erstarrungsflüssigkeit, also Wasser + Methylalkohol, und wird auf C aufgewickelt.

Es gibt nun sehr verschiedene Vorrichtungen um die Seide zu verspinnen. In Figur 1 habe ich schon angezeigt, welche Operation stattfindet. Ich will mit meiner Skizze keineswegs einen Typus einer Maschine kennzeichnen, jeder Fachmann wird das wohl auch gleich sehen, sondern es soll mir daran gelegen sein, an der Hand einer einfachen Skizze den Herren Kollegen, die nicht in Kunstseidebetrieben beschäftigt sind, ein klares Bild über die Fabrikation zu geben. In Figur 2 und 3 sehen wir Typen von Düsen. Die Düse in Figur 2 stellt ein Blättchen aus Quarz, Metall oder Glas vor und ist mit lauter feinen Durchbohrungen versehen, aus denen das Kollodium gepreßt, den Faden bildet. In A sehen wir die Befestigung der Düse an die Leitung. Die dünnen Einzelfädchen vereinigen sich beim Verspinnen zu einem Faden. In Figur 3 wird eine andere Art von Düsen aus Glas veranschaulicht. Bei dieser Anordnung müssen 8—22 solcher Düsen nebeneinander stehen, und 8—22 solcher feinen Fäden werden zu einem vereinigt.

Fig. 2. Fig. 3.



Da ein Seidenfaden schon an und für sich äußerst dünn ist, so kann man sich ungefähr ein Bild machen, wie fein die Bohrungen in den Düsen sein müssen. Da diese Löcherchen sich sehr leicht verstopfen, so muß immer großer Vorrat darin vorhanden ein. Das Reinigen der verstopften Löcher muß mit großer Vorsicht vorgenommen werden. Von Alexander Bernstein wurde ein Blättchen hergestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß mit diesem einen Blättchen Fäden von verschiedenen Dimensionen hergestellt werden können; es besteht eigentlich aus zwei übereinanderliegenden und zueinander derartig beweglichen Blättchen, dass das eine Blättchen den Querschnitt der Durchlaßöffnungen des anderen zu regeln

gestattet und dadurch können die Oeffnungen größer oder kleiner sein. Das Blättchen soll noch die gute Eigenschaft besitzen, daß eine Verstopfung, wenigstens vollkommene, nicht so leicht eintreten kann. (D. R. P. 216 391 1909). Ein sehr interessantes Verfahren finden wir in dem österreichischen Patent 14 566, amerikanisches Patent 745 276; es ist dadurch gekennzeichnet, daß klebrige Lösungen, beispielsweise das Kollodium in sehr fein verteiltem Zustande in das Feld einer konvektiven elektrischen Entladung eingeführt werden, wodurch das Lösungsmittel verflüchtigt und die gelösten Körper als mehr oder weniger feine Fasern ausgeschieden werden. Nach einem anderen Verfahren (D. R. P. 168 830, österreichisches Patent 28 581, D. R. P. 148 889, 25. XII. 1902, britisches Patent 16 588 1903, österreichisches Patent 18 082, französisches Patent 334 507, schweizerisches Patent 29 680, amerikanisches Patent 750 502, D. R. P. 178 942, 27. X. 1905, Zusatz zum Patent 148 889, österreichisches Patent 31 778, französisches Patent 367 980, britisches Patent 16 078 1906, schweizerisches Patent 35 436, amerikanisches Patent 838 758) von Dr. Thiele läßt der Erfinder die Fadenbildung in einer freitragenden Flüssigkeit sich vollziehen.

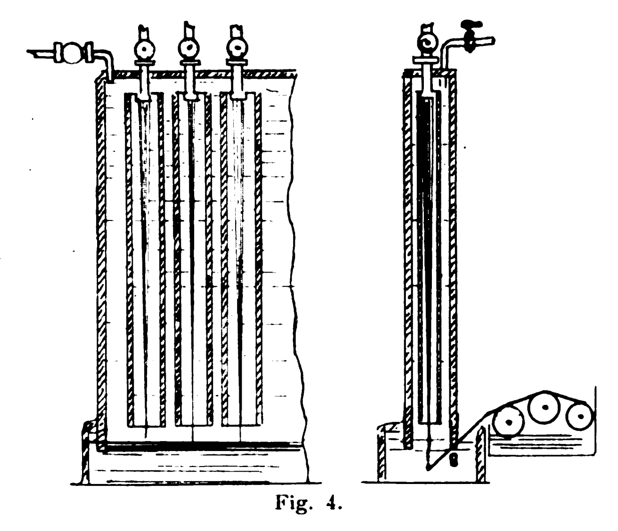


Fig. 4.

In Figur 4 sehen wir wieder eine andere Vorrichtung zum Verspinnen von Kollodium. Die Flüssigkeit wird von dem Luftdruck getragen. Auf Grund dieses Prinzipes ist von L. Linkmeyer D. R. P. 222 131 ein Apparat konstruiert worden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß in einem oben geschlossenen, unten in einen Untersatz hineinragenden, mit Flüssigkeit zu füllenden Gefäße, welches oben mit einem zu einer Luftpumpe führenden Rohr versehen ist, eine oder mehrere oben und unten offene bis in den Untersatz reichende Röhren parallel nebeneinander stehen. Am oberen Ende ragen die Spinnöffnungen mit Mundstücken versehen direkt hinein. So fällt der Faden und wird dadurch schon durch sein eigenes Gewicht gestreckt. Es entsteht selbstredend durch die Bewegung eine Strömung.

Ich glaube, nun auch hiefür ein hinreichend klares Bild gegeben zu haben.

Von den Spulen wird die Seide auf Haspeln gewickelt und dann denitriert. Man zwirnt die Seide auch bevor sie ins Denitrierbad gelangt, was jedoch nicht Bedingung ist.

Es gibt gerade in Verspinnmaschinen die verschiedensten Typen. Ich gebe der Vollständigkeit halber noch einige Verfahren an, in denen die Seide an der Luft versponnen wird. D. R. P. 234 927 10. X. 1908, französisches Patent 403 242, schweizerisches Patent 45 288, britisches Patent 18 086 1909 von B. Loewe-Paris.

Die Wiedergewinnung von Lösungsmitteln. Da der Preis von Lösungsmitteln im dauernden Steigen begriffen ist, dürfte es Grund genug sein, ein wirklich gutes Verfahren zur Wiedergewinnung der Lösungsmittel zu schaffen. An dieser Stelle gebe ich der Uebersicht halber einige Zahlen an:

	Belgien	Oesterreich	Deutschland
100 Liter Alkohol	M. 25.—	M. 26.—	M. 48.—
100 Liter Aether	M. 52.—	M. 55.—	M. 85.—

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, mit welch ungeheurer technischen Vollkommenheit der Deutsche arbeiten muß, um ein gleiches Produkt auf den Markt zu bringen und welch geringer Verdienst ihm gegenüber unseren Nachbarn bleibt. In vielen Kunstseidefabriken wird das Lösungsmittel (also Aether, Methylalkohol und Alkohol) selbst dargestellt. Das einfachste und bekannteste Verfahren zur Wiedergewinnung von Lösungsmitteln ist die Destillation bei verschiedenen Temperaturen. Es gibt aber noch rationellere Verfahren, und zwar die Wiedergewinnung nicht allein aus der wiedergewonnenen Lösungsflüssigkeit, sondern auch aus der Luft. Im D. R. P. 165 331 23. IV. 1904, französisches Patent 341 173, schweizerisches Patent 33 571, amerikanisches Patent 834 460, britisches Patent 4534 1905 wird ein Verfahren folgendermaßen gekennzeichnet: Der Erfinder stellt einen geschlossenen Kreislauf her, die Spinnformen bezw. Preßdüsen münden in den Kreislauf. Eine auf erhöhte Temperatur gehaltene Flüssigkeit unter vollständigem Luftabschluß bewirkt, daß der Aetherdampf hinter den Preßdüsen in einen Sammelbehälter tritt, aus dem er in einen Kondensator gelangt, der selbständig arbeitet, und andererseits der Alkohol in der kreisenden Flüssigkeit absorbiert wird, um nach genügender Anreicherung später abdestilliertt zu werden.

Die Erfindung soll ferner noch den Vorteil haben, daß die Gespinnste auch gleichzeitig denitriert werden können. In einem französischen Patent 5717, Zusatz zum französischen Patent 350 298, wird ein Verfahren beschrieben, das Lösungsmittel aus der Luft wiederzugewinnen.

Man rechnet in praktischen Betrieben $^3/_4$ der Lösungsmittel wiederzugewinnen, $^1/_4$ Verlust. In den Verlust ist aber schon das Lösungsmittel, welches zum Auflösen der Nitrozellulose verwendet wurde, mit eingerechnet.

Zur Bedienung einer Spinnmaschine müssen eingearbeitete Kräfte verwendet werden, da ungelerntes Personal mehr Schaden als Nutzen anrichtet. Wird Ausschuß fertig, so kann man, wenn die schlecht versponnene Seide gut getrocknet und zerschnitten ist, dieselbe wieder auflösen und daraus Kollodium machen, das in der Fabrikation Anwendung finden kann. Auch in diesem Raume muß äußerst vorsichtig umgegangen werden, da die versponnene Seide höchst explosiv ist.

(Schluß folgt.)

Ein Beitrag zur Kenntnis der Kaltvulkanisation des Kautschuks.[1]

Von Dr. Gustav Bernstein in Clermont-Ferrand.
Deutsch bearbeitet von Dr. E. Kindscher, Großlichterfelde.

Im Jahre 1889 veröffentlichte Fawsitt[2]) als erster eine Theorie der Kaltvulkanisation, nach der dieser Vorgang in einer Substitution von Wasserstoff des Kautschukmoleküls durch Schwefel besteht und gleichzeitig eine Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure stattfindet. Im Gegensatz zu Fawsitt sprachen Thomson[3]) und Terry[4]) als wirksamen Bestandteil des zur Kaltvulkanisation verwendeten Schwefelchlorürs in erster Linie das Chlor an und Terry glaubte sogar annehmen zu dürfen, daß der Schwefel selbst für den Vulkanisationsvorgang ohne jede Bedeutung sei. Später konnte jedoch Henriques[5]) nachweisen, daß das Reaktionsprodukt von Kautschuk und Schwefelchlorür sowohl Schwefel als auch Chlor enthielt und daß somit die Theorien von Fawsitt, Thomson und Terry den Tatsachen widersprachen. Zu dem gleichen Schluße wie Henriques kam C. O. Weber; auch er stellte fest, daß sich bei der Kaltvulkanisation des Kautschuks das Schwefelchlorür als solches dem Kautschukmolekül anlagert. Durch Vereinigung einer Lösung von 60 g Schwefelchlorür in 200 ccm Benzol und einer solchen von 50 g Parakautschuk in 1000 ccm Benzol (120% S_2Cl_2 bezogen auf Kautschuk) gelangte Weber zu einem Körper, der ein gelblich weißes Pulver darstellte; dieses war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln des Kautschuks unlöslich. Die Analysen der so erhaltenen Substanz stimmten vorzüglich auf die Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$; durch Behandlung dieser Verbindung mit alkoholischer Natronlauge im Rohre gelang es ihm zwei Moleküle Salzsäure abzuspalten. Das entstandene Produkt war chlorfrei und sein Schwefelgehalt entsprach der Formel $C_{10}H_{14}S_2$. Da nun aber die technisch kaltvulkanisierten Kautschukwaren wesentlich weniger Schwefel enthalten als der Formel $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ zukommt, so fragte sich Weber, ob es sich bei diesen technischen Produkten um Mischungen von unverändertem Kautschuk und dieser Schwefelchlorüradditionsverbindung handelt, oder ob sie andere bestimmte Verbindungen von Kautschuk und Schwefelchlorür darstellen. Um diese Frage zu entscheiden, ließ er 3 g Schwefelchlorür auf 25,5 g Parakautschuk (11,76% S_2Cl_2 bezogen auf Kautschuk) in 1000 ccm Benzol einwirken. Die entstandene Substanz enthielt den technischen Produkten entsprechend ca. 5% Schwefel und war in Benzol unlöslich. Daraus schloß Weber die Bildung einer Verbindung $(C_{10}H_{16})_{10}\,S_2Cl_2$, deren Schwefelchlorürgehalt zehnmal geringer ist als derjenige des vorher erwähnten Körpers $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$. Fernerhin entstand das gleiche Produkt bei der Vereinigung einer Lösung von 9,03 g Schwefelchlorür in 100 ccm Benzol mit einer solchen von 90,97 g Parakautschuk (9,92% S_2Cl_2 bezogen auf Kautschuk) in 4500 ccm Benzol. Die Analyse stimmte vorzüglich auf die Formel $(C_{10}H_{16})_{10}$-S_2Cl_2. Auf diesen Versuchsergebnissen und der Aehnlichkeit fußend, die zwischen der Wirkung des Schwefelchlorürs auf Kautschuk und derjenigen des Schwefelchlorürs auf Aethylen und Amylen[7]) besteht, kam Weber zu dem Schlusse, daß dem höchsten zu erwartenden Vulkanisationsprodukt die Formel $(C_{10}H_{16})_{10}\,(S_2Cl_2)_{10}$ zukommt, während die niedrigste Vulkanisationsstufe der Zusammensetzung $(C_{10}H_{16})_{10}\,S_2Cl_2$ entspricht. Diese beiden Verbindungen stellen die Grenzen einer Reihe von Additionsprodukten dar, deren Zusammensetzung durch den allgemeinen Ausdruck $(C_{10}H_{16})_{10}\,(S_2Cl_2)_n$ gegeben ist, in welchem n einen Wert zwischen 1 und 10 haben kann. Diese weitgehenden Schlußfolgerungen Webers mußten bei kritischer Betrachtung zu Zweifel Anlaß geben. Unmittelbar nach dem Erscheinen dieser Arbeit machte denn auch Henriques[1]) auf die wesentlichsten Einwände aufmerksam, die gegen diese Vulkanisationstheorie vorgebracht werden können. Vor allem hob er hervor, daß den von Weber analysierten Körpern alle Kriterien einheitlicher Verbindungen fehlten. „Sie enthalten eben nur ungefähr so viel Schwefel und Chlor, wie sie der angewandten Chlorschwefelmenge nach besitzen müßten. Vor allem fehlt der Nachweis, daß auch beim Vulkanisieren mit bedeutend mehr als 12% Chlorschwefel doch nur dieselbe Verbindung $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ gebildet werde, während bei Anwendung von weniger als 9,92% Chlorschwefel ein Teil des Kautschuks unvulkanisiert bleibt, also keine niedrigere Vulkanisationsstufe existiert, als der Formel $C_{100}H_{160}S_2Cl_2$ entspricht." In seinem Werke „The Chemistry of India Rubber"[2]) erkannte Weber die Einwände Henriques insofern an, als er auf Grund einer Reihe neu vorgenommener Versuche der unteren Vulkanisationsgrenze die Formel $(C_{10}H_{16})_{24}\,S_2Cl_2$ zuschrieb und als obere die Verbindung $(C_{10}H_{16})_{24}\,(S_2Cl_2)_{24}$ annahm. Demgegenüber stellte Budde[3]) fest, daß er vollkommen ausvulkanisierte Kautschukplatten in den Händen gehabt hätte, die 1,03% Schwefel enthielten, also wesentlich weniger, als der niedrigsten Vulkanisationsstufe Webers (1,88%) zukommt.

Diese Versuche Webers wurden dann später von Hinrichsen und Meisenburg[4]) einer Nachprüfung unterzogen. Es gelang ihnen aber nicht, ein Produkt zu erhalten, das seinem Schwefelgehalte nach der Weberschen Verbindung $C_{10}H_{16}S_2Cl_2$ entsprach. Selbst unter Bedingungen, wie sie Weber angegeben hatte, entstanden Körper, deren Schwefelgehalt sehr stark wechselte. Hinrichsen und Meisenburg schrieben die große Verschiedenheit ihrer Ergebnisse Adsorptionserscheinungen zu, welche die Entfernung von dem Additionsprodukte anhaftenden Schwefel verhinderten, der durch Zersetzung des Schwefelchlorürs durch Luftfeuchtigkeit oder Behandlung mit Alkohol entstanden sei. Eine Fortsetzung erhielten diese Versuche von Hinrichsen und Kindscher[5]), die sich eines indirekten Analysenverfahrens bedienten. Wechselnde Mengen Schwefelchlorür wurden benzolischen Kautschuklösungen konstanten Gehalts zugefügt. Nach drei- bis vierwöchigem Stehen hatte sich der entstandene Niederschlag am Boden des Gefäßes festgesetzt. Mit Hilfe einer Pipette wurden sodann bekannte Volumina der über dem Niederschlage befindlichen klaren Flüssigkeit herausgenommen, und die darin noch vorhandene Schwefelchlorürmenge ermittelt; aus diesen Resultaten wurde das an Kautschuk gebundene Schwefelchlorür berechnet. Es zeigte sich, daß die vom Kautschuk aufgenommene Menge Schwefelchlorür innerhalb der Versuchsfehler konstant war. Aus den erhaltenen Werten schlossen Hinrichsen und Kindscher, daß es sich um eine bestimmte Verbindung

[1]) G. Bernstein, Dissertation. Clermont-Ferrand, Juni 1912.
[2]) Fawsitt, Journ. Soc. Chem. Ind. 8, S. 368 (1889).
[3]) Thomson, Chem. News 62, S. 192 (1890).
[4]) Terry, Journ. Soc. Chem. Ind. 11, S. 970 (1892).
[5]) Henriques, Chemiker-Ztg. 17, S. 634 (1893).
[6]) Weber, Zeitschr. f. angew. Chem. 7, S 112, 142 (1894).
[7]) Guthrie, Liebigs Ann. 113, S. 270 (1860).

[1]) Henriques, Chem. Ztg. 18, S. 701, 1155 (1894).
[2]) London 1902, Ch. Griffin & Co.
[3]) Budde, Gummiztg. 21, S. 1207 (1907).
[4]) Hinrichsen u. Meisenburg, Chem. Ztg. 33, S. 756 (1909).
[5]) Hinrichsen u. Kindscher, Zeitschr. f. Chem. und Ind. d. Kolloide 6, S. 202 (1910).



$(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ handelt. Die Reaktion verläuft nach ihnen analog derjenigen von Schwefelchlorür und Aethylen oder Amylen. Unter Anwendung der Harriesschen[1]) Formel für Kautschuk ergibt sich folgendes Bild:

```
CH3                                                CH3
|                                                  |
C—CH2—CH2—CH      S—S     CH—CH2—CH2—C
||                ||   +  |   |  +  ||              ||  =
CH—CH2—CH2—C      Cl Cl   C—CH2—CH2—CH
                  ||              |
                  C               CH3
                  |
                  CH3

CH3                                                    CH3
|                                                      |
C—CH2—CH2—CH—S—S—CH—CH2—CH2—C
||              |          |                    ||
CH—CH2—CH2—C—Cl     Cl—C—CH2—CH2—CH
                |          |
                CH3        CH3
```

Bei anhaltender Behandlung dieses Körpers mit $\frac{n}{2}$ alkoholischer Natronlauge beobachteten Hinrichsen und Kindscher die Bildung einer dunkelbraunen harten Verbindung, die keine Chlorreaktion zeigte. Die Analysenergebnisse wiesen auf eine Substanz von der Formel $C_{20}H_{30}S_2$ hin, die aus $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ durch Abspaltung zweier Moleküle Salzsäure entsteht. Wenn nun auch diese Arbeiten den Vorgang der Kaltvulkanisation nicht vollständig aufzuklären vermochten, so ließen sich keinerlei Andeutungen auffinden, die für die Existenz noch anderer als der vorerwähnten höchsten Verbindungsstufe sprachen. Am wahrscheinlichsten ist danach die Annahme, daß es sich bei technisch kaltvulkanisierten Kautschukwaren um eine Art fester Lösung der Additionsverbindung in überschüssigem Kautschuk handelt.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung dieser Versuche durch Hinrichsen und Kindscher erschienen Versuche von Bysow[2]) über den gleichen Gegenstand. Er tauchte dünne Platten von Parakautschuk in stark verdünnte Benzinlösungen von Schwefelchlorür und bestimmte in regelmäßigen Zeitabschnitten den Schwefelgehalt der entstandenen Additionsprodukte. Er beobachtete, daß die Aufnahme des Schwefelchlorürs zuerst rasch anstieg, sich dann immer mehr verlangsamte und späterhin konstant blieb. Aus aufgestellten Kurven kam er zu der Erkenntnis, daß die Schwefelchlorüraufnahme durch den Kautschuk genau dem Adsorptionsgesetze folgte.

In einer theoretischen Abhandlung machte sodann Wo. Ostwald[3]) darauf aufmerksam, daß alle bisher veröffentlichten Versuche nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ mit der Adsorptionstheorie in Einklang ständen. Trotz der gegenteiligen theoretischen Schlüsse und der verschiedenen Arbeitsweisen vervollständigen sich die Ergebnisse von Bysow und Hinrichsen und Kindscher gegenseitig. Es genügt dazu die Schwefelchlorürkonzentrationen als Abszissen und die Werte der an Kautschuk gebundenen Schwefelchlorürmengen als Ordinaten aufzutragen. Die von Hinrichsen und Kindscher angewandten Schwefelchlorürkonzentrationen bewegen sich in dem Intervall 1,237 bis 2,362 %, während Bysow Konzentrationen zwischen 0,0125 bis 0,1 % verwendete. Von Hinrichsen und Kindscher wurde das Konzentrationsgebiet untersucht, in dem sich die Adsorptionskurve bereits asymtotisch einer Geraden und Parallelen zur Abszisse nähert.

[1]) Harries, Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. **37**, S 2708 (1904); **38**, S. 1195 (1905).
[2]) Bysow, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloïde **6**, S. 281 (1910).
[3]) Wo. Ostwald, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloïde **7**, S. 45 (1910) und **6**, S. 136 (1910).

Andererseits fallen die Versuche Bysows in das Bereich der großen Verdünnungen, bei denen die charakteristischen quantitativen Gesetzmäßigkeiten der Adsorption am deutlichsten zutage treten. Die Widersprüche der beiden Arbeiten sind also nur scheinbare und ihre Ergebnisse sprechen durchaus im Sinne der Adsorptionstheorie.

Da Hinrichsen und Kindscher nur das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelchlorürkonzentrationen von 1 bis 2,5 % auf Kautschuk untersuchten, so sind ihre Versuche unvollständig und erlaubten Ostwald, die analytischen Ergebnisse in den asymptotischen Teil der Adsorptionskurve zu verlegen. Demnach bleibt die Frage offen, ob auch die Einwirkung geringerer Schwefelchlorürkonzentrationen auf Kautschuk Resultate liefert, die mit der Adsorptionskurve in Einklang stehen. Die Versuche Bysows, die Wo. Ostwald als Basis für seine Schlüsse dienten, können ebensogut rein chemisch erklärt werden. Die Oberflächen der Kautschukblättchen, die Bysow in Lösungen von Schwefelchlorür in Benzin eintauchte, werden viel rascher angegriffen als das Innere der Blättchen. Die Oberfläche bedeckt sich mit einer schützenden Haut, die aus dem gebildeten Reaktionsprodukt besteht und infolgedessen wird die Schnelligkeit, mit der das Schwefelchlorür die Kautschukblättchen durchdringt, immer geringer werden und schließlich gleich Null sein. Auch so würde man zu Ergebnissen gelangen, die mit denen von Bysow übereinstimmen.

Zum Studium der Kaltvulkanisation wurden bei den folgenden Versuchen Viskositätsmessungen verwendet, die an Kautschuklösungen bei Gegenwart von Schwefelchlorür vorgenommen wurden.

Nach W. B. Hardy[1]) hängt die Viskosität kolloidaler Lösungen von folgenden Faktoren ab:

1. Von der inneren Reibung jeder Phase.
2. Von der Reibung der Oberflächen der Phasen.
3. Von der Oberflächenspannung der Phasen.
4. Von der elektrischen Potentialdifferenz der Oberflächen der Phasen.

Während 1. von der chemischen Natur der Phasen abhängt ist 2. eine Folge der spezifischen Größe der Oberflächen der Phasen, die einen Kapazitätsfaktor der Oberflächenenergie darstellt. Die Oberflächenspannung ist der Intensitätsfaktor der Oberflächenenergie und die elektrische Potentialdifferenz der Phasen endlich ist nach Perrin umgekehrt proportional der Oberflächenspannung, oder was dasselbe ist, der Intensität der Oberflächenenergie. Die Viskosität kolloidaler Lösungen hängt also von Umwandlungen der Oberflächenenergie ab.

Die Oberflächenenergie verwandelt sich bei kolloidalen Lösungen durch die Oberflächenkrümmung der Phasen teilweise in Volumenergie, den Kapillardruck, der durch Zusammendrücken der Phasen ihre Dichte ändert.

Da nun die spezifischen Oberflächen der Phasen nicht gleich sind, sind auch ihre Dichten verschieden. Dieser Dichteunterschied hat eine Ablagerung der Mizellen am Boden des Gefäßes oder an der Oberfläche der Flüssigkeit zur Folge. Dies ist das Phänomen der „Koaleszenz“, die durch Zentrifugieren der kolloidalen Lösung erleichtert werden kann. Eine Verhinderung dieses Vorganges kann durch den Deformationswiderstand der Mizellen, die Elastizität, eintreten, besonders durch eine Vergrößerung der elektrischen Potentialdifferenz auf den Oberflächen der Phasen. Die Existenz dieser elektrischen Potentialdifferenz wurde von Perrin[2]) festgestellt, der seine Beobachtungen in folgender allge-

[1]) W. B. Hardy, Journ. of Physiol. **33**, S. 253 (1905) und Proc. Roy. Soc. **79**, S. 413 (1907).
[2]) Perrin, J. Chim. Phys. **3**, S. 50.



meinen Regel zusammenfaßte: „Zwei chemisch verschiedene Phasen erzeugen auf ihren Berührungsflächen eine elektrische Potentialdifferenz". Perrins Untersuchungen ergaben, daß beim Zufügen von Elektrolyten, die in Bezug auf die Mizellen entgegengesetztes Vorzeichen besitzen, zu kolloidalen Lösungen durch eine Verringerung der Potentialdifferenz des Systems Koagulation der kolloidalen Lösung eintritt. Andererseits verzögert die Zugabe von Jonen gleichen Vorzeichens die Koagulation durch eine Vergrößerung der Potentialdifferenz. Auch Hardy beobachtete, daß Koagulation eintritt, wenn die Mizellen das elektrische Potential der Flüssigkeit oder was dasselbe ist, wenn die Potentialdifferenz gleich Null wird.

Duclaux[1]) konnte nachweisen. daß durch Hinzufügen einer kleinen Menge eines Elektrolyten zu einer kolloidalen Lösung, die aber zu gering war, um Koagulation hervorzurufen, die Leitfähigkeit nicht derart vergrößert wurde, als wenn die ganze Menge des Elektrolyten in die intermizellare Flüssigkeit übergegangen wäre. Bestimmte Jonen waren von den Mizellen absorbiert worden. Nach Duclaux ist die chemische Zusammensetzung der Mizellen von derjenigen der intermizellaren Flüssigkeit abhängig, so daß man zu letzterer nichts hinzufügen kann, ohne daß die Mizellen ihr Teil davon aufnehmen.

Diese Adhäsion der Jonen oder anderer Substanzen an den Mizellen der kolloidalen Lösung, der sie zugefügt wurden, wird Adsorption genannt. Die Substanzen in der Lösung, die von den Mizellen absorbiert werden, sind diejenigen, welche die Oberflächenspannung des Systems Mizelle - intermizellare Flüssigkeit verringern (Freundlich[2]). Die Jonen und Substanzen, die absorbiert worden sind, vergrößern die Beständigkeit der kolloidalen Lösung, während diejenigen, die nicht absorbiert worden sind, durch eine Vergrößerung der Oberflächenspannung die Koagulation der kolloidalen Lösung herbeiführen (Dumanski[3]). Indem sich Duclaux auf die Adsorptionsphänomene stützte, kam er zu der Annahme, daß die Mizellen einer kolloidalen Lösung gebildet werden: 1. Von einem unlöslichen Teile von konstanter chemischer Zusammensetzung und 2. von einem löslichen Teil von wechselnder chemischer Zusammensetzung, die von der Zusammensetzung der intermizellaren Flüssigkeit und dem früheren Zustande der kolloidalen Lösung abhängig ist. Dieser lösliche Teil liegt gleich einer Hülle auf der Oberfläche des unlöslichen Teils.

Daraus folgt, daß durch das Hinzufügen von Substanzen zu einer kolloidalen Lösung sich die Mizellen mit einer Umhüllung umgeben, die durch den absorbierten Teil dieser Substanz gebildet wird, und so ihr Volumen vergrößern. Kurz, die Veränderung der Intensität der Oberflächenenergie kann sowohl Koagulation als Adsorption zur Folge haben. Im ersteren Falle handelt es sich um eine Verminderung der Kapazität der Oberflächenenergie oder was dasselbe ist, um eine Verminderung der spezifischen Oberflächen der Phasen. Daraus folgt eine Verminderung der Oberflächenreibung der Phasen und eine Verminderung der Viskosität der kolloidalen Lösung. Im Falle der Adsorption findet bei konstant bleibender Zahl eine Vergrößerung des Volumens der Mizellen statt. Man steht also einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Phasen gegenüber. Daraus ergibt sich, daß die Reibung der Oberflächen der Phasen vermehrt wird, und dies veranlaßt ein Ansteigen der Viskosität der kolloidalen Lösung. Koagulation vermindert also die Viskosität einer kolloidalen Lösung, während Adsorption dieselbe vermehrt.

[1]) Duclaux, Dissertation, Paris 1904.
[2]) Freundlich, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, S. 383 (1907).
[3]) Dumanski, Zeitschr. f. phys. Chem. 40, S. 553 (1907).

Ebenso konnte Dumanski[1]) beim Studium der Wirkung von Harnstoff auf eine Pseudolösung von Eisenhydroxyd beobachten, daß durch Adsorption von Elektrolyten oder Nichtelektrolyten das Volumen der Mizelllen einer kolloidalen Lösung vergrößert wird und die Pseudolösung gelatiniert. Der Adsorptionsvorgang kann die Viskosität einer kolloidalen Lösung nur dann verringern, wenn durch das Hinzufügen der Substanz die Viskosität des reinen Lösungsmittels verringert wird. So konnte Pauli[2]) eine Verminderung der Viskosität einer kolloidalen, wässerigen Albuminlösung bei der Adsorption von Alkalisalzen beobachten, weil Alkalisalze auch die Viskosität des Wassers verringern.

Experimenteller Teil.

Für die Versuche diente ein Parakautschuk guter Qualität, der folgendermaßen gereinigt wurde: Die Lösung des Kautschuks in Xylol wurde zur Entfernung der suspendierten Unreinheit durch Glaswolle filtriert, und aus dem Filtrat der Kautschuk mit Alkohol ausgeschieden; der Alkohol wurde vom Kautschuk durch Vakuumtrocknung entfernt. Dieses Reinigungsverfahren wurde zweimal angewendet. Zu einer Lösung von 50 g so gereinigten Kautschuks in 1000 ccm Xylol wurden sodann 60 g Schwefelchlorür zugegeben, entsprechend 120% S_2Cl_2 bezogen auf Kautschuk. Die entstandene Gallerte wurde nach den Angaben von Weber zunächst mit Benzol und späterhin mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet extrahiert. Sodann wurde der Schwefelkohlenstoff mit Alkohol verdrängt und darauf das Produkt im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der so erhaltene Körper stellte ein blaßgelbes Pulver dar. Die Analyse dieser Substanz wurde folgendermaßen durchgeführt: Abgewogene Mengen wurden im Porzellantiegel mit dem zehnfachen Gewicht einer Mischung gleicher Teile Na_2CO_3 und KNO_3 geschmolzen. Der Schmelzfluß wurde mit salpetersäurehaltigem Wasser aufgenommen, und die aus dem Porzellantiegel stammende Kieselsäure abfiltriert. In der klaren Flüssigkeit wurde das Chlor als AgCl abgeschieden und bestimmt. Das Filtrat wurde sodann zur Entfernung des überschüssigen $AgNO_3$ mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nachdem das entstandene AgCl abfiltriert worden war, wurde das Sulfat in der klaren Lösung als Baryumsulfat bestimmt. Die Analysenergebnisse waren:

	Erhaltene Resultate		Analysenergebnisse Webers	
	Chlor %	Schwefel %	Chlor %	Schwefel %
I.	23,28	34,68	25,97	23,80
II.	26,30	28,00	26,11	23,81
III.	28,00	21,35		

Diese Versuche wurden darauf unter den gleichen Bedingungen nochmals vorgenommen. Die Gallerte wurde aber nur mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und dieser dann im Vakuum bei 18° C. entfernt. Das so erhaltene Produkt gab folgende Analysenwerte:

Chlor: 18,47%; 18,06%; 17,38%; 17,2%.
Schwefel: 16,3%; 17,84%; 21,91%; 15,4%.

Es stellte ein hellgelbes Pulver dar, das sich bei 76—78° C. unter Abspaltung von Salzsäure zersetzte. Ebenso konnte nach der Behandlung dieses Körpers mit kochendem Alkohol in letzterem Salzsäure nachgewiesen werden. Diese Tatsache erklärt die wechselnden Chlor- und Schwefelwerte, die früher bei der Analyse der Substanz erhalten wurden.

Nun wurden 5 g Kautschuk in 1000 ccm Xylol gelöst und der Einwirkung von 6 g Schwefelchlorür in 200 ccm Xylol ausgesetzt. Auch hier betrug die Menge des Schwefelchlorürs 120% des angewandten

[1]) Dumanski, Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloïde 1906 u. 1907.
[2]) Pauli, „Kolloidchem. Studien am Eiweiß". Dresden 1908. A. Steinkopff.

Kautschuks, jedoch waren die Konzentrationen zehnfach geringer gewählt. Schon nach einem Tage fand eine Abscheidung eines feinen Pulvers statt. Der Niederschlag wurde durch Dekantieren von der Flüssigkeit getrennt und mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Analyse ergab:

Chlor: 17,31 %; 17,68 %; 17,12 %.
Schwefel: 16,2 %; 15,67 %; 15,56 %.

Die Mittelwerte sind: Chlor: 17,37 % und Schwefel 15,81 %. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen von Hinrichsen und Meisenburg und Hinrichsen und Kindscher überein und entsprechen der Formel $(C_{10}H_{16})_2 S_2 Cl_2$.

Studium der Kaltvulkanisation durch Viskositätsmessungen.

Für diese Versuche wurde Parakautschuk guter Qualität verwendet, der folgendermaßen gereinigt wurde: Der Kautschuk wurde in Xylol gelöst und die Lösung durch Glaswolle filtriert. Dem Filtrat wurde Azeton in kleinen Mengen zugefügt. Der ausgefällte Kautschuk wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschluß des Lichts im Vakuum getrocknet. Dieses Reinigungsverfahren wurde dreimal wiederholt. Abgewogene Mengen des gereinigten und trockenen Produktes wurden in bekannten Volumen Xylol gelöst. Der Kautschukgehalt der Lösung wurde außerdem noch in einer abgemessenen Menge durch Ausfällen mit Azeton und Trocknen des Niederschlages im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur ermittelt. Das für die Versuche verwendete Schwefelchlorür war 1. Schwefelchlorür chemisch rein Merck und 2. solches, wie es von der Industrie für die Kaltvulkanisation verwendet wird; letzteres enthielt 5—10 % freien Schwefel und andere Chlorierungsprodukte des Schwefels. Das Xylol war absolut trocken und besaß einen Siedepunkt von 136—140° C. Die Versuche wurden in ca. 50 g fassenden Fläschchen von braunem Glase mit eingeschliffenem Stöpsel angesetzt und zwar derart, daß 10 g der Kautschuklösung von bekanntem Gehalt mit Xylol und der Schwefelchlorürlösung in wechselnden Mengen versetzt wurden, so daß jede Flasche 30 g an Flüssigkeit enthielt. Nach starkem Schütteln wurden diese Flaschen an einem vollkommen trockenen Orte unter Ausschluß des Lichts bei 6—18° C. aufbewahrt. Diese Bedingungen wurden gewählt, um sich möglichst denen der technischen Kaltvulkanisation anzupassen. Die Viskositätsmessungen wurden mit einem Viskosimeter nach Ostwald[1]) vorgenommen.

Zunächst wurden die Viskositäten von Xylol-Kautschuklösungen wachsender Konzentrationen (0,01—0,5 %) ermittelt:

Tabelle 1.

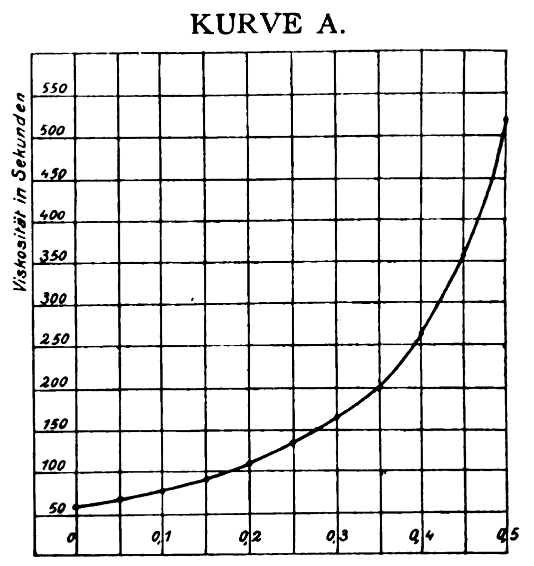
Konzentration in % bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung	Viskosität in Sekunden bei 18° C.
0,00	59
0,01	63
0,05	70
0,10	80
0,15	98
0,20	110
0,25	130
0,30	160
0,35	200
0,40	270
0,45	360
0,50	520

Wie aus nachfolgender Kurve hervorgeht, sind die Viskositäten den Konzentrationen nicht proportional.

Die Viskositätsmessungen an Lösungen von Schwefelchlorür-Xylol wachsender Konzentration ergaben, daß die Viskosität dieser Lösungen bis zu 3 % als konstant und gleich 59″ betrachtet werden kann.

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, Leipzig 1910.

KURVE A.



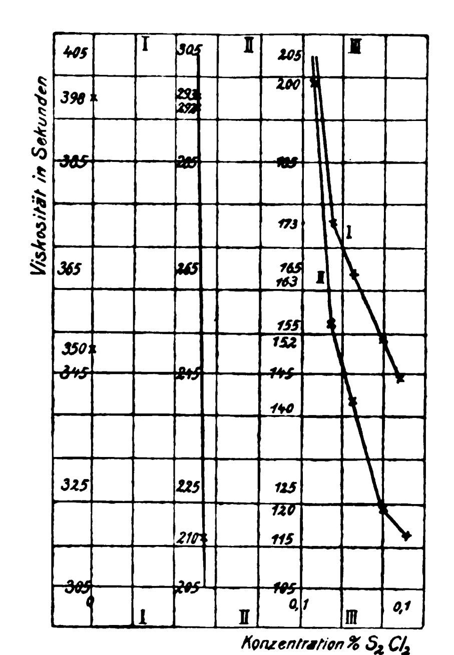
Konzentration des Kautschuks % im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung.

Die Viskosität einer Kautschukxylollösung von 0,15 % wurde zu 102″ (102″) ermittelt. Nun wurde zu einer solchen Lösung soviel Schwefelchlorür zugegeben, daß ihr Kautschukgehalt 0,15 %, der Schwefelchlorürgehalt 0,003 % (entsprechend 2 % S_2Cl bezogen an Kautschuk) war. Nach achtstündiger Einwirkungsdauer ergab die Viskositätsmessung 75″ (75,5″) bei 18° C. Bei der gleichen Dauer der Einwirkung von 0,01 % Schwefelchlorür (= 6,67 % Cl_2S_2 bezogen auf Kautschuk) wurde eine Viskosität dieser Mischung von 67″ (67″) bei 18° C. gefunden.

Die Untersuchung der Wirkung von Schwefelchlorür auf eine Kautschuklösung von 0,455 % ergab:

Tabelle 2.

Verhältnis $\frac{S_2Cl_2}{\text{Kautschuk}}$	Konzentration von S_2Cl_2 der Pseudolösung	Viskosität in Sekunden bei 18° C. der Pseudolösung nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen	7 Tagen
0,00 %	0,000	398	dto.
0,22 %	0,001	350	350
0,67 %	0,003	295	292
2,2 %	0,010	210	200
6,7 %	0,030	173	155
10,99 %	0,050	163	140
17,56 %	0,080	152	120
21,95 %	0,100	144	115



KURVE B.

I. Nach 3 Tagen.
II. „ 7 „



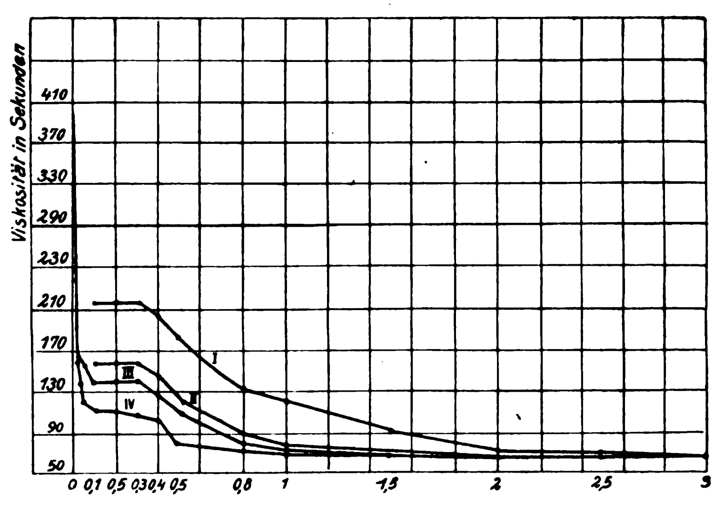
Bei den folgenden Versuchen mit höheren Schwefelchlorürkonzentrationen und beim Studium des Reaktionsverlaufes in bestimmten Zeitintervallen ergaben sich die Werte:

Tabelle 3.

Verhältnis S_2Cl_2 / Kautschuk	Konzentration % S_2Cl_2 der Pseudolösung	Viskosität der Pseudolösung bei 18° C. nach einer Reaktionsdauer von 1 Tag I II	2 Tagen I II	3 Tagen I II	7 Tagen I II	14 Tagen I II
21,95%	0,1	215-215	162-162	144-144	116-116	114-114
43,95%	0,2	216-216	163-162,4	144-144	117-116,5	114-114
65,85%	0,3	215,5-215	162-162	143-142	113-113	111-111,6
87,90%	0,4	203-203	148-148	128,5-129	108-107,4	104-104
109%	0,5	184-184,2	120-120	109-108,6	85-85,3	82-82,4
175%	0,8	137-136,6	92-92	82-82	73-73	71-70,8
219%	1,0	120-120	76,5-77	73,5-73	67-67	67-67
329%	1,5	93-93	72,2-72	69-69	67-67	67-67
439%	2,0	75-75	67-67	67-67	67-67	67-67
578%	2,5	73-73,4	67-67	67-67	67-67	67-67
658%	3,0	67-67	67-67	67-67	67-67	67-67

KURVE C.

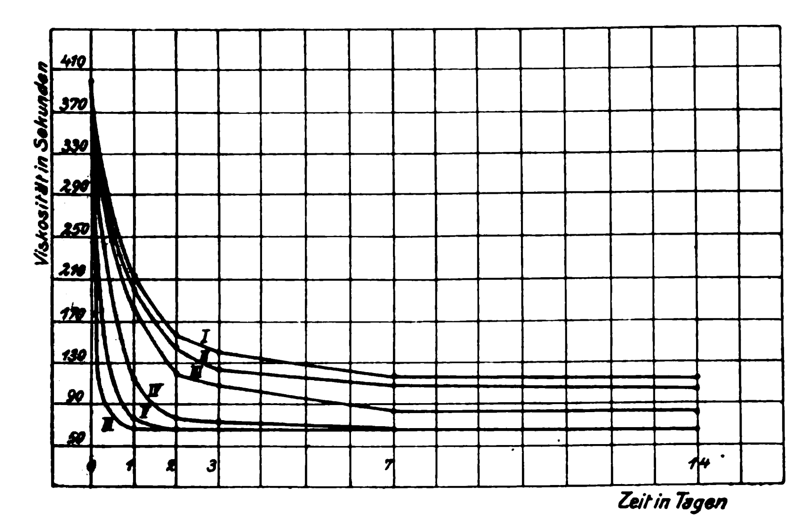
I. Nach 1 Tag. II. Nach 2 Tagen. III. Nach 3 Tagen. IV. Nach 8 Tagen.



Konzentration % in S_2Cl_2 der Lösung.

KURVE C¹.

I. Mit einer Konzentr. 0,1% S_2Cl_2 IV. Mit einer Konzentr. 1% S_2Cl_2
II. „ „ „ 0,4 „ „ V. „ „ „ 2 „ „
III. „ „ „ 0,5 „ „ IV. „ „ „ 3 „ „



Entsprechende Resultate wurden bei der Behandlung von 0,455 prozentigen Kautschuklösungen mit technischem Schwefelchlorür erhalten. (Tab. 4).

Tabelle 4.

Verhältnis S_2Cl_2 / Kautschuk	Konzentr. % von S_2Cl_2 der Pseudolösung	Viskosität in Sekunden bei 18° der Pseudolösung nach einer Reaktionsdauer von 1 Tag	2 Tagen	3 Tagen	6 Tagen
0	0,00	398	398	398	398
10,99%	0,05	191-191	120,5-120	111-111	103-103
21,95%	0,1	190-190,4	120-120	110-109,6	103-103
43,95%	0,2	193-192,6	125-124,8	117-116,5	107-107
65,85%	0,3	190,6-191	124-124	116-116	106-105,6
109%	0,5	160-160	101-100,8	94-94	82-82
219%	1,0	134,6-135	80-80	76-76	67-67

Wie aus diesen Tabellen und Kurven zu ersehen ist, wird die Viskosität der Kautschuklösungen durch das Hinzufügen wachsender Mengen Schwefelchlorür vermindert. Diese Verminderung erfolgt bei geringen Schwefelchlorürmengen sehr schnell und wird mit zunehmender Schwefelchlorürmenge immer langsamer. Sie zeigt deutlich, daß die Reaktion nicht den Adsorptionsgesetzen folgt. Ferner konnte beobachtet werden, daß die Ausscheidung des Reaktionsproduktes von Kautschuk und Schwefelchlorür beginnt, wenn die Viskosität auf ca. 115" herabgesunken ist. Man kann den gebildeten Niederschlag isolieren bei Schwefelchlorürkonzentrationen von

3% nach 1 Tag der Einwirkung
1% „ 2 Tagen „ „
0,5% „ 3 „ „ „
0,3% „ 7 „ „ „

Um sich nun von der chemischen Zusammensetzung des unter verschiedenen Bedingungen (bezüglich der Schwefelchlorürmenge) entstandenen Niederschlages zu überzeugen, wurde folgendes Verfahren angewendet: Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit wurde abgegossen und der Niederschlag selbst durch Dekantieren mit trockenem Xylol und reinem, trockenen Schwefelkohlenstoff gewaschen. Darauf wurde das erhaltene Produkt im Erlenmeyer am Rückflußkühler mit Schwefelkohlenstoff sechs Stunden auf 30—40° C. erwärmt; während dieser Zeit wurde der Schwefelkohlenstoff von Zeit zu Zeit erneuert. Darauf wurde der größte Teil dieses Extraktionsmittels abgegossen und die feste Substanz bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet. In den so erhaltenen Produkten wurde der Gehalt an Schwefel und Chlor in der früher beschriebenen Weise ermittelt. Die Analysen ergaben:

Tabelle 5.

Reaktionsprodukt von 0,3% S_2Cl_2 auf 0,455% Kautschuk, im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung und 65,85% S_2Cl_2 im Verhältnis zum angewandten Kautschuk.

	Nr.	Probe	SO_4Ba	S%	AgCl.	Cl%
Nach 7 Tagen (Drei verschiedene Muster)	1	0,114	0,129	15,53	0,079	17,20
	2	0,109	0,152	19,08	0,079	18,00
	3	0,073	0,080	15,62	0,052	17,7
Nach 3 Tagen (Drei verschiedene Muster)	4	0,084	0,097	15,9	0,059	17,3
	5	0,075	0,115	21.0	0,0486	16,03
	6	0,093	0,1154	17,0	0,066	17,54

Tabelle 6.

Reaktionsprodukt von 0,5% S_2Cl_2 auf 0,455% Kautschuk, im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung und 109% S_2Cl_2 im Verhältnis zum angewandten Kautschuk.

	Nr.	Probe	SO_4Ba	S%	Ag. Cl.	Cl%
Nach 3 Tagen	7	0,105	0,120	15,74	0,0756	17,8
Nach 7 Tagen	8	0,112	0,132	16,2	0,080	17,7



Tabelle 7.

Reaktionsprodukt von 1% und 0,455% Kautschuk im Verhältnis zum Gewicht der Lösung und 219% S_2Cl_2 im Verhältnis zum angewandten Kautschuk.

	Nr.	Probe	SO_4Ba	S %	Ag. Cl.	Cl %
Nach 2 Tagen	9	0,107	0,120	15,4	0,0771	17,8
(Verschied. Muster)	10	0,094	0,111	16,2	0,0858	22,56
Nach 7 Tagen	11	0,102	0,117	15,9	0,0707	17,12
(Verschied. Muster)	12	0,109	0,125	15,7	0,076	17,4

Tabelle 8.

Reaktionsprodukt von 3% S_2Cl_2 auf 0,455% Kautschuk, im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Lösung und 658% S_2Cl_2 im Verhältnis zum angewandten Kautschuk.

	Nr.	Probe	SO_4Ba	S %	Ag. Cl.	Cl %
Nach 1 Tag	13	0,094	0,117	16,58	0,0658	17,3
	14	0,128	0,161	17,03	0,0874	16,87
(Verschied. Muster)	15	0,115	0,131	15,82	0,0810	17,49
	16	0,103	0,118	15,7	0,0740	17,7

Bei der Betrachtung dieser Analysenergebnisse zeigt es sich, daß der Schwefel- und Chlorgehalt dieser Körper nahezu konstant ist. Der Chlorgehalt von 17,4% und der Schwefelgehalt von 15,7% stimmen sehr gut mit den theoretischen Gehalten der von Hinrichsen und Kindscher beschriebenen Verbindung von der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ überein.

Das Ergebnis der vorgenommenen Versuche läßt sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Das nach dem von Weber angegebenen Verfahren erhaltene Produkt stellt eine Mischung einer Kautschuk-Schwefelchlorüradditionsverbindung mit Zersetzungsprodukten derselben dar. Die Viskositätsmessungen an Kautschuklösungen bei Gegenwart von Schwefelchlorür ergaben, daß die Viskosität der Kautschuklösung durch die Zugabe wachsender Mengen Schwefelchlorür vermindert wird, während das Schwefelchlorür die Viskosität des reinen Lösungsmittels nicht beeinflußt. Daraus folgt, daß eine Adsorption des Schwefelchlorürs vom Kautschuk durch Viskositätsmessungen in keiner Weise angezeigt wird. Andernteils konnte durch chemische Analyse nachgewiesen werden, daß die Zugabe von wachsenden Schwefelchlorürmengen zu ca. 0,5prozentigen Kautschuklösungen Reaktionsprodukte liefert, die nach ihrem Schwefel- und Chlorgehalt beweisen, daß sich das Schwefelchlorür nicht dem Absorptionsgesetz entsprechend an den Kautschuk anlagert.

Die Verminderung der Viskositäten von Kautschuklösungen bei Gegenwart sehr geringer Schwefelchlorürkonzentration ist bei 0,15prozentigen Kautschuklösungen am deutlichsten. Wie aus Kurve A hervorgeht, ist eine Verminderung der Kautschukkonzentration einer solchen der Viskosität nahezu proportional und das schnelle Sinken der Viskosität durch sehr geringe Mengen Schwefelchlorür kann nicht einer Verminderung der Kautschukkonzentration und somit der Bildung einer Schwefelchlorürverbindung zugeschrieben werden. Daraus folgt, daß das schnelle Sinken der Viskosität einer Kautschuklösung bei Gegenwart von Spuren Schwefelchlorür als eine Wirkung rein physikalischer Natur angesehen werden darf. Wenn auch durch die Viskositätsmessungen die Natur dieser physikalischen Wirkung nicht erklärt werden kann, so ist doch gezeigt worden, daß es sich dabei nicht um Adsorption des Schwefelchlorürs durch Kautschuk handelt.

Beim Zufügen wachsender Schwefelchlorürmengen tritt weitere Verringerung des Viskositätsgrades ein, aber die Geschwindigkeit derselben wird immer kleiner.

Bei der Zugabe von 0,03% Schwefelchlorür tritt die Abscheidung eines beständigen, hellgelben Niederschlags ein. Die Bildung dieses Schwefelchlorür-Additionsproduktes vermindert die Konzentration des Kautschuks in der Lösung und damit ihre Viskosität. Zu bemerken ist, daß diese Schwefelchlorürkonzentration von ca. 0,3% die theoretisch notwendige Menge für die Umwandlung alles Kautschuks der Lösung (0,455%) in die Verbindung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ ist. Dieser Körper hat außerdem einen theoretischen Schwefelgehalt, der nahezu mit den Werten übereinstimmt, die durch Analyse der Einwirkungsprodukte wechselnder Schwefelchlorürkonzentrationen auf Kautschuk gefunden wurden. Da das technische Vulkanisationsprodukt weniger Chlor und Schwefel besitzt als der Formel $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ entspricht, muß man es als eine Mischung dieser Verbindung mit nicht angegriffenem Kautschuk ansehen.

Aus den Untersuchungen ergibt sich also, daß bei der Kaltvulkanisation schon die ersten Spuren Schwefelchlorür eine physikalische Wirkung auf den Kautschuk ausüben, die aber keine Adsorption des Schwefelchlorürs ist. Bei zunehmender Konzentration ist das Eintreten einer chemischen Reaktion wahrscheinlich, die zur Bildung einer Verbindung $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ führt. Diese Verbindung ist mit nicht angegriffenem Kautschuk vermischt und bildet damit eine feste Lösung.

Referate.

Wallace P. Cohoe: Versuche über die Hydrolyse von Sägespähnen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, 513—15 [1912]).

Die Bestrebungen, die hochmolekulare Zellulose durch Hydrolyse abzubauen, sind fast ein Jahrhundert alt. Auf die Gewinnung von Zucker oder daraus zu gewinnendem Alkohol war das Hauptaugenmerk dabei gerichtet. Man hydrolysierte die verschiedensten Zellulosematerialien, vor allem Holzzellulose, entweder direkt als Holz oder als Sulfitzellulose und verwendete hauptsächlich Schwefelsäure, auch Salzsäure in verschiedensten, doch immer kleinen Konzentrationen. Man erhitzte zuerst den Kessel, in dem die Reaktion sich vollzog, von außen, dann von innen durch Einleiten von Dampf. Immerhin führten die Versuche, welche die Gewinnung von Zucker aus Sägespähnen bezwecken sollten, bis jetzt noch zu keinem wirtschaftlich brauchbaren Verfahren. Da nach früher gewonnenen Erfahrungen Salzsäure energischer abbaut als Schwefelsäure, so wurde versucht, unter möglichst günstigen Bedingungen die Holzzellulose in Zucker umzuwandeln unter Anwendung von Salzsäure. In Vorversuchen wurde zunächst Sägemehl von mäßiger Feinheit, sowie Sulfitzellulose mit Salzsäure verschiedener Konzentration, wechselnd zwischen 0,5 und 3% HCl auf das getrocknete Ausgangsmaterial bezogen, in einem Oelbad auf 125—150° C. erhitzt. Ein gewisses Quantum Feuchtigkeit bewirkt dabei allseitige Reaktion der Säure. Die Ausbeuten schwankten in verschiedenen Prozessen zwischen 25 und 29% reduzierenden Zuckers, auf trockenes Sägemehl bezogen und es hat den Anschein, als ob ein höherer Betrag als 29% in einem einzigen Verfahren nicht zu erzielen ist, infolge Einstellung eines der Reaktionstemperatur entsprechenden Gleichgewichts. Unterbricht man nämlich den Prozeß, wäscht den gebildeten Zucker aus und beginnt von neuem zu hydrolysieren, so erhält man eine weitere Zuckerausbeute, natürlich geringer als die erste und zwar jetzt noch ca. 15% zu der ersten Menge hinzu. Durch öfteres Wiederholen kann man das Ausbringen reduzierenden Zuckers bis auf 60%, auf trockene Ausgangssubstanz berechnet, steigern. Merkwürdigerweise zeigt Schwefligsäure ein von Salzsäure abweichendes Verhalten. Sie liefert nicht nur weniger Zucker im ersten Prozeß schon, sondern bewirkt auch bei wiederholter Hydrolyse nur eine Umwandlung in 1 bis 2% Zucker. Behandelt man indessen Zellulose, die bereits mit Schwefligsäure hydrolysiert wurde, aufs neue mit Salzsäure, so erhält man die gewohnten guten Ausbeuten. Zu einer zweiten Versuchsreihe wurde ein so großer Digestionsapparat verwendet, daß 1 kg trockenen Sägemehls untergebracht werden konnte. Er bestand im wesentlichen aus einem Stahlrohr, das beiderseitig geschlossen und mit einer Oeffnung zum Ein- und Ablassen des Reaktionsgemisches versehen war. Das Innere war mit Bakelit und Asbest aus-

gekleidet. Das Ganze rotierte in einem geheizten Oelbad. Nach einstündigem Erhitzen ergab sich ein Zuckergehalt von 25% aus dem Reduktionsvermögen berechnet. Die gleiche Ausbeute wurde indessen auch erhalten, wenn man statt im Oelbad durch Einleiten von Dampf erhitzte, obgleich sich dabei eine Menge flüssigen Wassers kondensierte. Im übrigen ist ja die Reduzierfähigkeit der Lösung kein exaktes Maß für den Zuckergehalt, da bloß ein Teil dieses durch Reduktion ermittelten Zuckers vergärbar ist, andererseits aber auch die totale Umwandlung der Zellulose nicht durch die Reduktionskraft der Lösung gemessen werden kann. Um andere Reaktionen neben der Zuckerbildung möglichst zu verhüten, wurde in einer neuen Versuchsreihe zuerst der Apparat angeheizt und dann erst die Säure zugefügt. Bei diesen Versuchen wurden jeweils 800 bis 900 lb. verarbeitet. Der Kessel war mit feuerfesten Steinen ausgekleidet, die mit Bakelit und Bariumsulfat verkittet wurden. Nach dem Auswärmen wurde schließlich eine Lösung von Bakelit eingeführt, und durch Einführen von Druckluft die Steine durch und durch imprägniert. Dann wurde langsam ausgetrocknet und angewärmt und auf diese Art eine Bekleidung erhalten, welche sich nicht nur gegen Salzsäure, sondern auch Schwefelsäure und Schwefligsäure gegenüber selbst bei 150 lb. Druck und Dampftemperatur resistent erwies. Zur Reaktion gelangte in diesen Versuchen meistens ein grobes Sägmehl, mit einem Wassergehalt von 40—60%, ab und zu auch ein solches feinerer Beschaffenheit. Dieses wurde, nachdem sein Wassergehalt festgestellt war, durch ein Manloch in den Kessel eingefüllt, dieser in Rotation versetzt und Dampf eingeblasen. Ist im Kessel der Druck des einströmenden Dampfes erreicht, so wird abgeblasen. Aus dem Abdampf sind verschiedene flüchtige Produkte zu gewinnen, wie Terpentin und Essigsäure. Außerdem kann gewöhnlich Furfurol nachgewiesen werden. Der Wassergehalt des im Kessel gebliebenen Produktes ist, unabhängig von dem des Ausgangsmaterials, nahezu immer der gleiche. Nach erneutem Einlassen von Dampf wird Säure zugesetzt und nach bestimmter Reaktionsdauer so schnell als möglich entleert. Das Endprodukt hat gewöhnlich eine braungoldene Farbe und riecht nach Furfurol. Das Vorerhitzen nahm bei den ersten Prozessen 1½ Stunden, das eigentliche Erhitzen ca. 1 Stunde in Anspruch. Um diese Zeiten abzukürzen, wurden schließlich mehrere Dampfzuführungen angebracht, was sich günstig in der Steigerung der Ausbeuten bemerkbar machte. In vielen Versuchen mit guten Ausbeuten währte das Anheizen nur 15 Minuten, die eigentliche Hydrolyse nur 4—5 Minuten und man ist deshalb wohl zu dem Schlusse berechtigt, daß die eigentliche Reaktion der Hydrolyse momentan verläuft und die große Reaktionsdauer bloß zum Mischen der heterogenen Komponenten nötig ist. — In dem Endprodukt der Reaktion wurde Zucker, Wasserlösliches, Unlösliches und Säuregrad bestimmt. Das Wasser folgte aus der Differenz. Der Extrakt aus 100 g des feuchten Kesselproduktes mit 1500—2000 ccm Wasser wurde nach der Neutralisation mit eingestellter Soda zur Trockene verdampft und ergab nach dem Abzug der Chloride das Wasserlösliche. Der Zucker wurde mit Fehlingscher Lösung bestimmt und dazu 100 ccm des bräunlichen, neutralisierten Extraktes verwendet. Diese Bestimmungsart ist zuweilen unsicher, und liefert nur angenäherte, selten genau zu reproduzierende Zahlen. Die Differenz des Zuckers gegen das Wasserlösliche ergibt die Nichtzuckerstoffe. — Im Falle man den Zucker als Glukose gewinnen oder ihn vergären will, so kann dies durch die leichte Extrahierbarkeit desselben sehr bequem geschehen. Wie sich zeigte, liefern die gröberen Sägespähne hier bessere Ausbeuten als die feinen, wie auch eine Umwandlung der Zellulose bis zu 18% Zucker bessere Resultate ergibt als eine vollständigere. Bei der Vergärung wurde festgestellt, ohne daß besonders gezüchtete Hefe verwendet wurde, daß 75—80% des durch Reduktion gefundenen Zuckers in Alkohol überführbar sind und diese Ausbeute kann wohl noch durch besondere Auswahl der Hefe gesteigert werden. Kurz zusammengefaßt zeigt die Arbeit folgende Ergebnisse: Ein möglichst rasches Anwärmen der Sägespähne vor der Zugabe der Säure scheint vorteilhaft. Das verwendete Material ist besser grob als fein. Die Dauer der Hydrolyse ist andern Prozessen gegenüber sehr gekürzt und die Ausbeute infolgedessen gesteigert. Salzsäure scheint zur Hydrolyse besser zu sein als andere Säuren und schließlich ist eine Gewinnung von brauchbaren Nebenprodukten möglich. Friedr. Martin.

J. F. Briggs: Die Wirkung von Oxalsäure auf Zellulose. (Journ. Soc. Chem. Ind. 31, 520—22 [1912].)

In einem Warenhause war durch irgendeine Zufälligkeit auf ein Gewebe aus gebleichtem Leinen Oxalsäure gekommen. Ueber ein Jahr mag der Vorfall unbemerkt geblieben sein. Bei einem gelegentlichen Verkauf erst bemerkte man, daß die Ware zerfressen war. Innerhalb einer gewissen Zone war der Stoff durch und durch in zerbröckelnde Hydrozellulose verwandelt. Gewebeteile reduzierten Fehlingsche Lösung, reagierten mit Methylorange auf Säure und gaben im wässerigen Auszug Oxalsäurereaktion, kurz, Oxalsäure vermag darnach ähnlich den Mineralsäuren Zellulose tiefgehend zu verändern, wenn sie auch längere Zeit als jene dazu braucht. Einige Gewebepartien zeigten indessen ein besonderes Verhalten. Sie sahen zwar äußerlich dem übrigen angegriffenen Gewebe gleich aus. Aber ein wässeriger Auszug ergab keine Oxalatreaktion, während das Gewebe selbst mit Methylorange deutlich sauer reagierte. Augenscheinlich hatte die Zellulose sich mit Oxalsäure in eine unlösliche Verbindung von ausgesprochenem Säurecharakter verwandelt, vermutlich einen sauren Ester der zweibasischen Oxalsäure gebildet. Dieser Ester scheint in der Tat zu existieren, denn, mit Natronlauge gekocht, entsteht neben den Abbauprodukten der Hydrozellulose Natriumoxalat, das mit $CaCl_2$ die bekannte Fällung von Kalziumoxalat gibt. Eine solche Esterbildung zwischen Oxalsäure und Zellulose war bis jetzt unbekannt. Alle Versuche, diesen Ester darzustellen, führten nur zu Ameisensäureester, indem die Oxalsäure in Reaktion mit Zellulose in Ameisensäure übergeführt wurde. Zur Darstellung eines Oxalsäureesters waren durch die oben erwähnte Erfahrung bereits die Bedingungen angezeigt, die jetzt nur in gewissen Grenzen noch variiert wurden. Es wurde also gebleichtes Leinen in Oxalsäurelösung getaucht und nach dem Abpressen an der Luft getrocknet und dann verschiedenfach erhitzt. Zuerst wurde eine 5%ige Oxalsäurelösung verwendet und die lufttrockene Probe 30 Stunden lang auf 45—50° C. erhitzt, diese dann mit verdünntem Natriumazetat behandelt und nach dem Waschen bei niedriger Temperatur verascht. Zum Vergleich wurde eine nicht erhitzte Probe ebenso behandelt. Es zeigte sich, daß beim Erwärmen die Zellulose 1% Oxalsäure unter Bildung eines nicht auswaschbaren Esters aufgenommen hatte. — Bei einem nächsten Versuch wurde 10%ige Oxalsäurelösung verwendet und das damit imprägnierte Gewebe 36 Stunden lang auf 45°—50° C. erhitzt. Darauf wurde direkt mit Wasser und schließlich zur Vermeidung der Hydrolyse des gebildeten Esters gegen Ende mit Alkohol ausgewaschen und dann in wässeriger Suspension mit Alkali und Phenolphtaleïn titriert. Dann wurde die Suspension gewaschen, mit Natronlauge erwärmt und die Oxalsäure in der Lösung durch Fällen mit $CaCl_2$ bestimmt. Der Betrag der von der Zellulose aufgenommenen Oxalsäure belief sich auf 1,6%. — Eine weitere Probe, ebenfalls in 10%ige Oxalsäure getaucht, aber 24 Stunden lang auf 95° erhitzt und dann ähnlich analysiert ergab 3,7% von Zellulose gebundener Oxalsäure. In einem letzten Versuch wurden schließlich Gewebestreifen durch eine Schmelze von Oxalsäure und wenig Wasser gezogen und dann vier Tage lang auf 95° C. erhitzt. Der größte Teil der anklebenden Oxalsäure verflüchtigte sich dabei. Während des folgenden Waschens mit Natriumazetat und Wasser zerfiel das Gewebe vollständig. Die Zellulose hatte 6,4% ihres Trockengewichtes an Oxalsäure gebunden. Diese Versuche zeigen also, daß Oxalsäure wohl Ester mit Zellulose zu bilden imstande ist, wenn auch in geringem Betrage, wobei allerdings die Bildung von Hydrozellulose der Veresterung parallel geht. Diese Oxalsäureester selbst sind beim Waschen mit Wasser hydrolytisch spaltbar, während das Natriumsalz stabil ist. Bemerkenswert ist, daß diese Ester auch in Form des Natriumsalzes eine große Affinität gegen basische Farbstoffe besitzen, anscheinend unter Bildung von Doppeloxalaten. Die Frage zu entscheiden, ob neben dem Ester der Oxalsäure auch derjenige der Ameisensäure entsteht, ist schwer, da sein Nachweis neben Oxalsäure und Hydrozellulose schwierig ist. Immerhin konnte indirekt das Nichtentstehen von Formiaten wahrscheinlich gemacht werden. Ein Gewebe wurde mit einer Lösung von Oxalsäure und Glyzerin getränkt und auf 90° C. 24 Stunden lang erhitzt. Das Produkt zeigte keine Affinität für basische Farbstoffe und keine Reduktionskraft in Fehlingscher Lösung, was Formiate sicher zeigen würden. Schließlich mag noch vermutet werden, daß die Veresterung der Zellulose durch Oxalsäure nicht durch die gewöhnlichen Hydroxylgruppen der Zellulose erfolgt, sondern erst infolge der Zersetzung entstehende Atomgruppen, wodurch sich die geringe Menge des entstehenden Esters neben gleichzeitiger Zersetzung der Zellulose, verstehen ließe. Friedr. Martin.

S. H. Higgens: Die Schwächung der Leinenfaser durch Metalloxyde, beim Bleichen. [Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 1296 bis 98, (1911)].

In einer noch nicht lange erschienenen Abhandlung (Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 188. 1911) sprach der Verfasser die Meinung aus, daß eine Schwächung der Leinenfasern dann entstehe, wenn diese mit Kupferoxyd verunreinigt, gebleicht wird. Dieser die Schädigung der Faser bedingende Kupferoxydgehalt stammt aber wohl aus dem Betrieb der mechanischen Verarbeitung der Faser, sodaß der Bleicher selbst an dem entstehenden Fehler unschuldig ist. Briggs (Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 397 1911) kam zu einem ähnlichen Resultat, nur glaubte er die Schädigung der Faser durch das Vorhandensein von metallischem Kupfer, nicht Kupferoxyd bedingt. Zugestandenermassen ist es schwierig, zu entscheiden, was die Ursache solcher fehlerhaften Stellen in der Faser bedingt, denn die Schwächung der Faser zeigt sich eigentlich erst in den letzten Stadien der Verarbeitung und dann ist bereits während der Bleiche die Ursache der Schädigung herausgelöst und unnachweisbar geworden. Immerhin läßt sich soviel feststellen, daß dunkelgewordener Faden eine auffällige Herabsetzung seiner Festigkeit erfährt während der Bleichoperation. Die adhärierende dunkle Masse gibt nun mit angesäuerter Ferrocyankaliumlösung die bekannte rotbraune Färbung von Ferrocyankupfer, was das Vorhandensein von Kupfer und zwar als Oxyd anzeigt. Zwar findet Briggs, daß erst nach Chloration des schwarzen Niederschlags jene Reaktion mit Ferrocyankalium zu haben ist und glaubt deshalb an das Vorhandensein von metallischem Kupfer. Aber demgegenüber ist folgendes zu beachten. Metallisches Kupfer, in eine Bleichflüssigkeit geworfen, überzieht sich mit einer Schicht von Oxychlorid 2 CuO, $CuCl_2 \cdot 4 H_2O$ und entwickelt dabei geringe Mengen Sauerstoff und zwar immerfort, sodaß man schließlich zur Ueberzeugung kommt, daß nicht das metallische Kupfer, sondern das gebildete Oxychlorid die Ursache dieser Gasentwicklung ist. In der Tat scheint sich diese Annahme zu bestätigen, wenn man



die Wirkung gefällten Kupferoxydhydrates und metallischen Kupfers miteinander vergleicht. Das Oxydhydrat entwickelt in Bleichlauge fast stürmisch Sauerstoff, während das Metall, das in fein verteiltem Zustand aus Kupferlösung mittels Zink erhalten war, scheinbar träge wirkt, d. h. nur in dem Maße wirkt, als es oberflächlich oxydiert wird. Dasselbe ist wohl auch noch bei den andern Metallen, die sich ähnlich wie Kupfer gegen Bleichlauge verhalten, bei Eisen, Nickel und Kobalt der Fall. Um nun die Wirkung der Gegenwart von Kupferoxyd und des ebenfalls oft als Rost vorkommenden Eisenoxyds kennen zu lernen, wurde von drei gleichen Proben, eine in Kupfersulfatlösung, die andere in Ferrichloridlösung getaucht, nachdem sie in kaustischer Sodalösung gekocht waren, die dritte zum Vergleich normal behandelt. Nach zweistündigem Bleichen der Proben war die letztere normal, die vorher in der Eisenlösung behandelte etwas schwächer und die mit Kupfersulfat behandelte ganz zerschlissen. Diese Versuche erweisen deutlich den schädigenden Einfluß von Kupferoxyd und Eisenoxyd, wenn auch das letztere in seiner Wirkung dem Kupferoxyd gegenüber zurücksteht. Zwar fanden Dobbin und White (Journ. Soc. Chem. Ind. 1903, 131), daß Ferrihydroxyd keine Schwächung der Faser veranlasse. Nach obigen Versuchen ist aber eine solche immer zu erwarten, wenn das Eisenoxyd innig mit der Faser verbunden ist. Die angewandten Konzentrationen der Bleichlösungen waren so, daß das spez. Gew. = 1,04 war. Bei höheren Konzentrationen bemerkt man beim Eintragen der kupfer- oder eisenhaltigen Lösungen eine Temperatursteigerung in der Flüssigkeit. Eine solche Erwärmung vollzieht sich wohl auch in verdünnter Lösung und zwar lokal an den einzelnen Fasern dann, welche die genannten Metalloxyde enthalten und kann ein weiterer Grund für die beobachtete Schädigung der Faser sein. Eine andere Bestätigung für die Schädlichkeit der Kupfersalze, resp. des Kupferhydroxyds scheint folgende Beobachtung zu bringen. Wenn Pflanzenöle mit hohem Säuregehalt an kupfernen Maschinenteilen etwas von diesem Metall auflösen und dieses kupferhaltige Oel auf Kleider spritzt, so wird in jedem Flecken das Gewebe nachweisbar angegriffen. Macht man absichtlich das Experiment und erzeugt mit einem solch grünlichen Oel auf Leinen einen Flecken und erzeugt man zum Vergleich mit künstlicher Kupferseife einen solchen auf einem andern Stück, so findet man jene vorher fleckigen Stellen nach dem Bleichen ganz zerschlissen. Dadurch steht also wohl der zerstörende Einfluß des Kupferoxyds fest. Es erübrigt sich nur noch, des in den Betrieben und Lösungen gelegentlich vorkommenden Zinks Erwähnung zu tun. Metallisches Zink wirkt kaum auf Bleichlauge ein, Zinksulfat setzt sich in Bleichlauge um zu Kalziumsulfat und Zinkhydroxyd, wobei jedoch auf eingelegtes Linnen keine Einwirkung zu beobachten ist. Im allgemeinen wird ja auch Zink und ein großer Teil des Eisens durch die saure Wäsche entfernt, die vor dem Bleichen stattfindet, so daß eine Verunreinigung durch sie weniger in Frage kommt. Vielmehr ist es das Kupfer, auf welches das Augenmerk zu richten ist. Briggs macht dazu aufmerksam, daß sehr leicht durch nachlässige Oelung der Maschinen dies in die Lösungen und an die Stoffe gelangen könne und zwar dadurch, daß regeneriertes und sauergewordenes Oel verwendet wird, das Kupfer aus Maschinenteilen löst oder Oel verwendet wird, das von vornherein sauer oder kupferhaltig ist. Gelegentlich treten auch schwarze Flecken von graphitischem Oel herrührend im Gewebe auf, ohne aber einen Nachteil in der Stärke desselben nach ihrem Entfernen zu hinterlassen. Jedenfalls ist nach diesen Beobachtungen Vorsicht geboten beim Oelen der Spinn- und Webmaschinen, wenn diese typischen Schädigungen der Faser durch Kupferhydroxyd verhütet werden sollen. Friedr. Martin.

Bücher-Besprechungen.

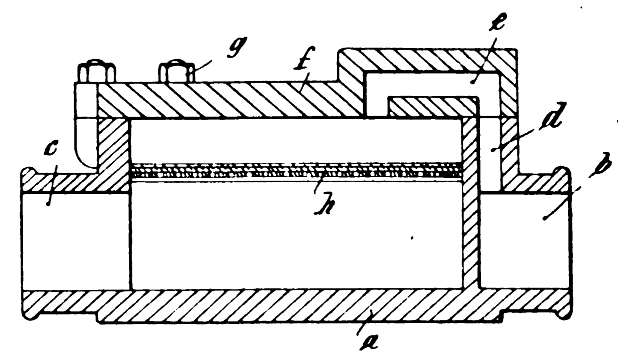
Die Synthese des Kautschuks von **Dr. Rudolf Ditmar,** Inhaber des Kautschuk-Laboratoriums und der Kautschuk-Chemieschule in Graz. — Mit einem Porträt von C. Harries. — Verlag von Theodor Steinkopff in Dresden und Leipzig. 1912. — Preis Mk. 3.—.

Es war ein sehr zeitgemäßer Gedanke, das bisher über die Synthese des Kautschuks in die Oeffentlichkeit gedrungene in einem Buche zusammenzufassen, wenn auch — wie Autor selbst anführt — die Technik wahrscheinlich schon wieder ein großes Stück weiter ist; die bis Ende März 1912 bekannt gewordenen wichtigsten Patente und Patentanmeldungen geben aber in ihrer Nebeneinanderstellung besonders den Chemikern, welchen die Materie bisher ferner lag — einen guten Ueberblick. Allerdings wäre es zweckmäßig, die Patente etwas zu ordnen in solche, welche die Herstellung der Ausgangsprodukte für die Synthese und solche, welche die Polymerisation zu Kautschuk betreffen. Bei den Patenten selbst wäre es zu empfehlen, den Patentanspruch an die Spitze zu stellen, also die Anordnung zu wählen: Bezeichnung der Erfindung, Erfinder, Nummer des Patentes oder der Anmeldung, Patentanspruch, dann Beschreibung. Die Uebersichtlichkeit würde dadurch gewinnen. Den Patenten hat Autor drei allgemeine Kapitel vorausgeschickt: I. Der Begriff Kautschuk; hier wird an Hand der Arbeiten und Hypothesen von Harries, Pickles, Lebedew, Wechsler u. a. die Konstitution des Kautschukmoleküls besprochen, woran sich einige Mitteilungen über den pyrogenen Zerfall des Kautschuks sowie über Identifizierung, Vulkanisation und Löslichkeit von Kautschuk anschließen. — Das Kapitel II behandelt die Synthese des Kautschuks, bezw. der Kautschuke (Erythrenkautschuk, Isoprenkautschuk, Piperylenkautschuk, Diisopropenylkautschuk, αα-Dimethylbutadienkautschuk, ααδδ-Tetramethylerythrenkautschuk; Pyridokautschuk, Natriumkautschuke). Nach diesem allgemeinen Ueberblick über die Synthese vermißt Referent einen Abschnitt über die verschiedenen Polymerisations-Methoden. — Der Abschnitt III behandelt die Darstellung der Ausgangsprodukte für die Kautschuk-Synthese, also des Isoprens, Erythrens, β-γ-Dimethylbutadiëns etc.; zur Verwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse in der Praxis ist gerade die billige Erzeugung der zu polymerisierenden Rohstoffe Hauptbedingung. — Das Büchlein wird natürlich bei späteren Auflagen noch ausgearbeitet und verbessert werden; Satzbildungen wie die Seite 4, Zeile 3 bis 6, dürften dabei auch zu ändern sein. Im allgemeinen aber wird das Buch als ein willkommener Führer von unsern Lesern begrüßt werden. -s.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R.-P. 246780 vom 14. II. 1911. Rheinische Kunstseidefabrik, Akt.-Ges. in Aachen. Filtriervorrichtung, insbesondere für Kunstseide-Spinnlösung. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß der oberhalb der auswechselbaren Filterfläche auf dem Filterkasten angeordnete Deckel mit einem U-förmigen Eintrittskanal für das zu filtrierende Material versehen ist, so daß auch bei seitlicher Anordnung des Zuleitungskanales ein Aufbringen des Filtergutes auf die Filterfläche von oben möglich ist. Dabei wird zweckmäßigerweise die Anordnung so getroffen, daß die Eintrittsöffnung für das Gut sich seitlich am Filterkasten, der Austrittsöffnung gegenüber, befindet und durch einen in der Wandung des Filterkastens liegenden Kanal mit dem U-förmigen Eintrittskanal des Deckels in Verbindung steht, der auf dem Kasten festgeschraubt werden kann. Auf diese Weise wird ermöglicht, das Filter sehr hoch in dem Filterkasten anzuordnen und dadurch sehr weite Zuführungs- und Abführungsöffnungen für das Gut vorzusehen, ohne den beanspruchten Raum in wesentlichem Maße vergrößern zu müssen. Auch braucht die Zuführung des Gutes nicht am Rande der Filterplatte, sondern kann von oben her über der Platte erfolgen, so daß eine



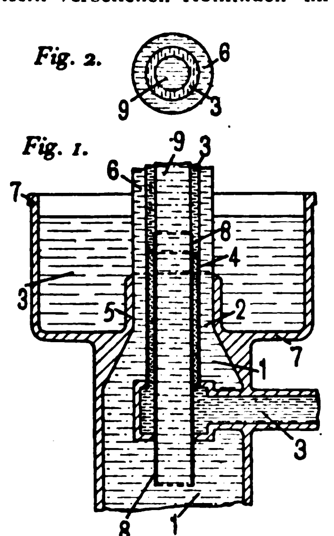
bessere Verteilung des Gutes auf der Filterplatte ermöglicht wird. Andererseits wird durch diese Konstruktion die Auswechslung des Filters leicht und ohne jeden Verlust von Spinnflüssigkeit ermöglicht, da zur vollständigen Freilegung des Filters nur das Abschrauben des Deckels erforderlich ist, mit dem zugleich der Eintrittskanal entfernt und wieder befestigt wird. In der Zeichnung ist eine Ausführungsform des Erfindungsgegenstandes in senkrechtem Schnitt dargestellt. Der Filterkasten a ist an den einander gegenüberliegenden Schmalseiten mit der Eintrittsöffnung b und der Austrittsöffnung c versehen. Von der Eintrittsöffnung b steigt ein in der Wandung des Kastens a liegender Kanal d in die Höhe und mündet in einen U-förmig gekrümmten Kanal e. Dieser befindet sich in dem Deckel f des Filterkastens, welcher mittels Schrauben g o. dgl. auf dem Kasten a befestigt werden kann. Im Innern des Kastens a befindet sich in dessen oberem Teile über der Austrittsöffnung c die mit dem auswechselbaren Filter versehene Filterplatte h. Die Befestigung der Platte h ist beliebig. Das zu filtrierende Gut dringt bei b in den Kasten ein, steigt durch die Kanäle d und e in die Höhe und gelangt aus dem letzteren von oben her auf das Filter, worauf die filtrierte Lösung nach dem Durchtritt durch das Filter durch die Oeffnung c abfließt. Soll das Filter ausgewechselt werden, so braucht man nur die Schrauben g zu lösen und den Deckel und mit ihm den Kanal e abzunehmen, so daß die ganze Fläche des Filters h freigelegt wird. S.

Französisches Patent Nr. 437815. Société La Soie Artificielle du Nord. Verbesserung in der Behandlung von Zellulose mit Kupfersalzen. Es wurde gefunden, daß durch Zusatz von Alkali zu den ersten Auflösungsbädern ein Teil der Zellulose verbrannt und unlöslich wurde, wodurch ein Verlust an sehr

wertvoller Substanz entstand. Gemäß vorliegendem Verfahren wird eine gewisse Menge Kupfersulfoazetat und Natriumkarbonat in einem Gemisch von 100 Teilen Wasser und 100 Teilen Ammoniak aufgelöst. In die erhaltene Flüssigkeit trägt man die zu behandelnde Zellulose, etwa 14 g, ein, sie schwillt zunächst an und löst sich dann fast vollständig auf. Nach etwa 1/2 Stunde gibt man 3 Teile Aetznatron in 10 Teilen Wasser zu, wodurch die Lösung vollständig wird. Man erhält auf diese Weise sehr konzentrierte Zelluloselösungen, zu deren Herstellung man verdünntes Ammoniak anwenden kann, was das Verfahren verbilligt und die Lösung viskoser macht. Die Lösungen können mehrere Monate aufbewahrt werden, ohne daß sie sich verändern. S.

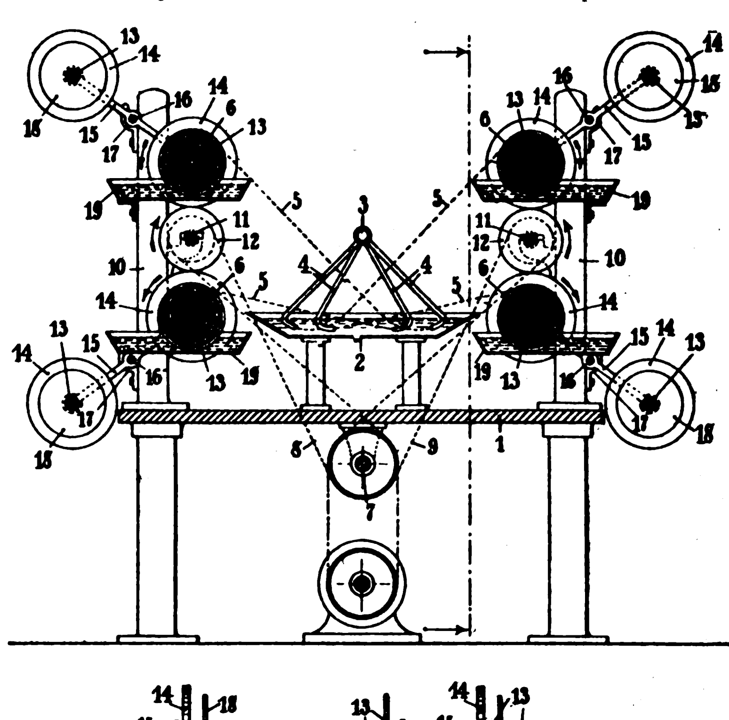
Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

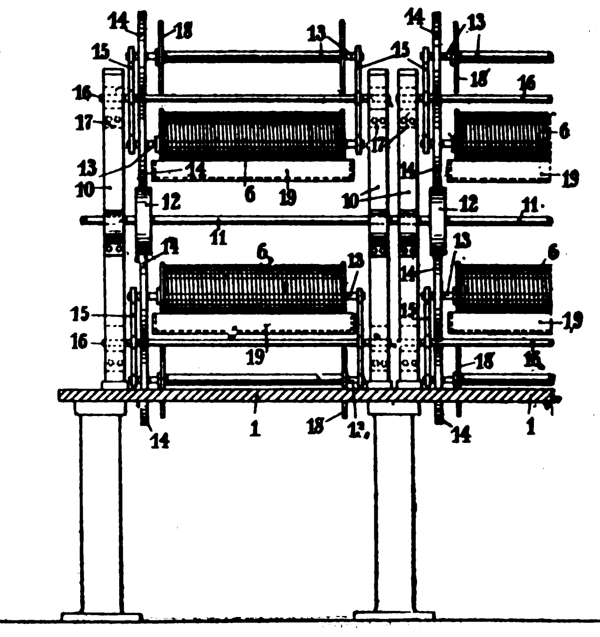
D. R.-Patent 247418 vom 13. VII. 1911. Dr. J. C. Hartogs in Amsterdam. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunsthohlfäden mit einem oder mehreren Kernen. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Kunsthohlfäden mit einem oder mehreren Kernen. Es sind bereits Versuche zur Herstellung von Kunsthohlfäden mit Kernen angestellt worden, sie haben jedoch nicht zum Erfolg geführt, weil die Innenwand des noch nicht vollkommen geronnenen Hohlfadens am Kern haftete, so daß das Merkmal eines Hohlfadens wieder verloren ging. Damit nun der einmal hergestellte Hohlfaden auch tatsächlich hohl bleibt, auch wenn ein Kern oder mehrere in den Faden gesponnen werden, wird gemäß vorliegendem Verfahren sowohl die Innenwand als die Außenwand des Hohlfadens und ebenso auch der Kern mit der Gerinnflüssigkeit während des Spinnens in Berührung gebracht, so daß sich an allen diesen Stellen eine geronnene Schicht bildet und ein Anhaften des Kerns an der Innenwand des Fadens verhindert wird. Ebenso wird, wenn mehrere Kerne hergestellt werden, jeder von diesen für sich mit einer geronnenen vollkommen festen Umhüllungsschicht umgeben. In der Zeichnung ist Fig. 1 ein Längsschnitt durch eine Vorrichtung zum Spinnen eines Hohlfadens mit einem Kern, Fig. 2 ein Querschnitt durch den mit Kern versehenen Hohlfaden im Spinnrohr. Bei der bekannten Vorrichtung zum Spinnen hohler Fäden tritt die Spinnlösung aus einer Ringöffnung aus, während eine Gerinnflüssigkeit durch ein konzentrisch in die Ringöffnung eingesetztes dünnwandiges Rohr austritt. Es ist nicht erforderlich, daß das Rohr auf gleicher Höhe ausmündet wie die Wandung der Ringöffnung. Die Spinnflüssigkeit bildet somit einen Hohlfaden, dessen Hohlraum mit der Gerinnflüssigkeit gefüllt ist. Es ist ferner ein Gefäß derart um die Ringöffnung angeordnet, daß die darin befindliche Gerinnflüssigkeit die Außenfläche des Hohlfadens umspült. Die innere und die äußere Zylinderfläche des Hohlfadens werden demnach gleich nach der Herstellung koaguliert, d. h. mit einer festen geronnenen Schicht versehen. Das Zusammenkleben der Innenwände des Hohlfadens ist dadurch ausgeschlossen. Der zwischen den geronnenen Schichten eingeschlossene Spinnstoff gerinnt dann allmählich durch Diffusion der Gerinnflüssigkeit. Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung zur Herstellung eines Hohlfadens mit Kern gemäß vorliegender Erfindung ist diesen bekannten Vorrichtungen ähnlich. Die Spinnlösung 1 tritt aus einer Ringöffnung 2 aus, während eine Gerinnflüssigkeit 3 durch ein konzentrisch in die Ringöffnung eingesetztes dünnwandiges Rohr 4 austritt, das auf gleicher oder anderer Höhe wie die Außenwandung 5 der Ringöffnung münden kann. Die Außenseite des so gebildeten Hohlfadens 6 wird durch die im Gefäß 7 befindliche Gerinnflüssigkeit umspült und erhärtet. Soweit ähnelt die Vorrichtung den bekannten Vorrichtungen zur Herstellung von Hohlfäden ohne Kern. Der Unterschied liegt darin, daß innerhalb des Rohres 4 ein zweites Rohr 8 eingesetzt ist, welches auf derselben oder auf anderer Höhe ausmündet wie das Rohr 4 und konzentrisch darin angeordnet ist, wobei aber ein schmaler Zwischenraum frei bleibt, durch den die Gerinnflüssigkeit hindurchfließt. Das Rohr 8 ist durch den schräg oder wagerecht verlaufenden Teil des Rohres 4 hindurchgeführt und darin abgedichtet, so daß das Rohr 8 mit der Spinnflüssigkeit 1 in Verbindung steht. Es ist ersichtlich, daß durch diese Anordnung ein Hohlfaden 6 gebildet wird, dessen Außenfläche durch das im Behälter 7 befindliche Gerinnbad und dessen Innenfläche durch die aus dem Rohr 4 austretende Gerinnflüssigkeit koaguliert wird, während die Außenwand des durch das Rohr 8 gebildeten Kerns 9 ebenfalls durch die aus dem Rohre 3 fließende Gerinnflüssigkeit koaguliert wird. Der Kern 9 bleibt somit lose im Hohlfaden liegen, ohne an dessen Wänden anzuhaften. Ferner wird die Herstellung von Fäden beschrieben, deren Kern aus mehreren Fasern besteht. S.


Fig. 2. Fig. 1.

D. R.-P. Nr. 248303 vom 15. VII. 1910. Henry Bernstein in Philadelphia. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen. Das Verfahren der Erfindung besteht darin, daß Ammoniakwasser, dem Melasse beigemengt ist, in einen mit Kupferspänen gefüllten Kessel gebracht und daß dann Luft durch die Mischung geschickt wird. Durch das Verfahren der Erfindung ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusatz von Melasse eine Kupferoxydammoniaklösung herzustellen, die einen wesentlich höheren Kupfergehalt als die bisherigen Kupferammoniaklösungen besitzt. Es gelingt, 5 Prozent und mehr Kupfer in Lösung zu bringen und ohne Anwendung einer niederen Temperatur in Lösung zu erhalten. Das Lösevermögen für Zellulose u. dergl. ist bedeutend. Bei der Ausführung der Erfindung wird vorgezogen, zunächst starkes Ammoniakwasser zu nehmen und ihm ungefähr 2 Prozent Melasse, berechnet auf die ganze Flüssigkeitsmenge, die Verwendung findet, zuzusetzen. Die Lösung wird dann durch weiteren Zusatz von Ammoniakwasser gewünschter Stärke verdünnt, und diese Flüssigkeit wird in einen mit Kupferstreifen oder -spänen beschickten Behälter eingefüllt. Hierauf läßt man Preßluft durch die Flüssigkeit aufsteigen bzw. hindurchziehen. Zur Auflösung der Melasse verwendet man am besten ungefähr 20prozentiges Ammoniakwasser. Die Lösung wird dann zu Ammoniakwasser von 14 bis 18 Prozent verdünnt. Auf diesem Wege erhält man in etwa 6 bis 8 Stunden eine Kupferoxydammoniaklösung von 5 Prozent und mehr Kupfergehalt, und mit einer solchen Lösung ist es möglich, bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 8 Prozent Zellulose zu lösen und Lösungen von großer Spinnfähigkeit zu erhalten, die beständig sind. Melasse wird wegen ihres Gehaltes an das Kristallisieren verhindernden Zuckerarten und Kalisalzen benutzt. S.

D. R.-P. Nr. 248349 vom 16. IX. 1910. Benno Borzykowski in Charlottenburg, Spinnmaschine für Kunstfäden. Gegenstand der Erfindung ist eine Spinnmaschine für Kunstfäden mit mehreren gleichzeitig angetriebenen Spulen, die sich von bekannten Maschinen dieser Art dadurch unterscheidet, daß ihre gleichzeitig zu bewickelnden Spulen Stirn an Stirn nebeneinander und parallel über-





einander angeordnet sind und die aus den Düsen oder Fällbädern austretenden Fäden aufspulen. Hierdurch ist ein wesentlich einfacherer Aufbau der ganzen Spinnmaschine, als bislang bekannt, möglich, indem eine einzige Hauptleitung angeordnet werden kann, aus der die Spinnmasse für die auf beiden Seiten des Spinntisches neben- und übereinander angeordneten Spulenreihen gepreßt wird. Es kann ferner der Antrieb sämtlicher über- und nebeneinander angeordneter Spulen von einer einzigen Hauptantriebswelle erfolgen, für sämtlich zweiseitig neben- und übereinander angeordnete Spulen ein einziges langes oder für je mehrere Spulen je ein Fällbad zur Anwendung gelangen. In der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand in Fig. 1 in Stirnansicht mit teilweisem Schnitt, in Fig. 2 in Seitenansicht mit teilweisem Schnitt dargestellt. In der Mitte des Spinntisches 1 ist oberhalb des Fällbadgefäßes 2 die Hauptleitung 3 für die Spinnmasse gelagert. An dieser Hauptleitung sind in das Fällbad reichende, zweckmäßig schräg nach abwärts gerichtete Düsen 4 angeordnet. Die aus den Spinndüsen austretenden Fäden 5, die durch das Fällbad hindurchgetreten sind, werden auf die beiderseits des Spinntisches neben- und übereinander angeordneten Spulen 6 aufgespult. Der Antrieb der Spulen 6 erfolgt von der zweckmäßig unterhalb des Spinntisches gelagerten Hauptantriebswelle 7 aus etwa durch Riementrieb 8 und 9, durch den zunächst eine in den Ständern 10 gelagerte Antriebswelle 11 mit Reibungsscheibe 12 in Drehung versetzt wird, von der aus durch auf den Spindeln 13 vorhandene Reibungsräder 14 die Drehung derselben und der darauf befindlichen Spulen 6 erfolgt. Die Spindeln 13 sind in Haspeln 15 auf beiden Enden drehbar gelagert. Die Zapfen 16 befinden sich in der Mitte der Haspeln 15 und sind in den Lagern 17 des Gestelles 10 gelagert. Während die Spulen 6 in Bewegung sich befinden und notfalls in die in den Bädern 19 befindliche Flüssigkeit tauchen, werden die Spulen 18 auf die dazugehörenden stillstehenden Spindeln aufgesteckt. S

D. R.-P. Nr. 248 559 vom 26. III. 1909, Zus. zum D. R.-P. Nr. 240 751 vom 4. VII. 1908. Dr. Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen. Im Hauptpatent 240 751 (vergl. Kunststoffe, II. Jahrg., Nr. 1, S. 15) ist ein Verfahren zur Herstellung von für die Gewinnung von Kunstfäden und ähnlichen Gebilden geeigneten Lösungen beschrieben, das darin besteht, daß man Nitro- und Azetylzellulose gemeinsam in Azetylentetrachlorid- und Azetongemischen löst oder Lösungen von Azetylzellulose in Azetylentetrachlorid und von Nitrozellulose in Azeton miteinander mischt. Bei weiterer Ausarbeitung der Erfindung wurde nun festgestellt, daß zu dem gleichen Zwecke, d. h. zwecks Gewinnung homogener, Azetyl- und Nitrozellulose gleichzeitig enthaltender Lösungen das Azetylentetrachlorid durch Chloroform und das Azeton durch Essigester ersetzt werden können. S.

Französisches Patent Nr. 438718. Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges. Spinnbad zur Herstellung glänzender Fäden, Bänder und Films aus Viskose. Zur Herstellung von Gebilden aus Viskose hat man bisher ausschließlich Mineralsäuren für sich oder in Mischung mit Salzen angewendet. Organische Säuren hat man bisher für diesen Zweck nicht benutzt, weil man annahm, daß sie nicht auf die Xanthogenverbindung, sondern bloß auf die anorganischen Verunreinigungen wirkten. Dem gegenüber wurde nun gefunden, daß die Ameisensäure schon bei mittlerer Konzentration Viskose schnell in Zellulosehydrat überführt. Diese Säure kann daher direkt oder in Verbindung mit Salzen zum Fällen von Viskose für die Herstellung von künstlicher Seide, Bändern, Films usw. benutzt werden. Sie wirkt auf die Viskose verhältnismäßig langsam ein, aber doch schnell genug, daß ein Faden gebildet wird, der sich mit großer Schnelligkeit aufspulen lässt und wenig freien Schwefel enthält, weil die Zersetzung der schwefelhaltigen Nebenprodukte nicht plötzlich, sondern allmählich verläuft. Der erzeugte Faden zeigt schon auf der Spule einen charakteristischen Glanz und lässt sich mit besonderer Leichtigkeit verarbeiten. Man lässt die bewickelte Spule eine bis zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, der erhaltene Faden ist unlöslich in Wasser und kann dann gewaschen, gezwirnt, abgeteilt und gebleicht werden. Ein geeignetes Spinnbad stellt man in folgender Weise her: Eine kalt gesättigte Lösung von z. B. Kochsalz wird mit soviel Ameisensäure des Handels versetzt, daß das Bad 200 g Ameisensäure im Liter enthält. Die Säuremenge richtet sich nach dem Alkaligehalt der Viskose und nach der Schnelligkeit, mit der man die gebildeten Fäden durch das Bad hindurchnimmt. Der erhaltene Faden braucht nur wenig Nachbehandlung. S.

Britisches Patent Nr. 11714 vom Jahre 1911. Compagnie Française des Applications de la Cellulose. Verbesserungen in der Herstellung von Zelluloseprodukten. Es wurde gefunden, daß lösliche arsenigsaure Salze oder arsenige Säure mit Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak Fällungsprodukte liefern, die alles in der Lösung enthalten gewesene Kupfer enthalten. Die zum Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen benutzten sauren Bäder liefern Produkte aus Zellulose oder Hydrozellulose, die kupferfrei sind, alles Kupfer und Ammoniak geht in das saure Bad. Werden Aetzalkalilösungen als Fällbäder verwendet, so wird ein kupferhaltiges Produkt erhalten, ein Teil des Kupfers geht aber in das alkalische Bad, welches eine blaue Färbung annimmt, sobald es mit der Zelluloselösung in Berührung kommt. Daß bei Benutzung von arseniger Säure oder arsenigsauren Salzen alles Kupfer in dem gefällten Zelluloseprodukt enthalten ist, ist ein großer Vorteil. Das Fällbad enthält keine Spur von Kupfer, es bleibt also unbegrenzt klar und braucht nicht gereinigt oder regeneriert zu werden. Die Ueberwachung der Fadenbildung wird durch die Farblosigkeit des Fällbades sehr erleichtert, besonders vorteilhaft ist dies für die Herstellung künstlicher Gewebe durch Gießen einer Zelluloselösung auf einem gravierten Zylinder, wobei es vorteilhaft ist, feststellen zu können, ob das Gewebe nicht an dem Zylinder kleben bleibt. Auch die Wiedergewinnung des Kupfers ist sehr vereinfacht, da dazu nur ein einziges Bad notwendig ist. Es wird z. B. eine Lösung von Zellulose in Kupferoxydammoniak, die etwa 6% Zellulose und 6—7% Ammoniak enthält, durch feine Oeffnungen in ein Bad aus 30%-iger Natronlauge gepreßt, dem auf das Liter 10 g arsenige Säure zugesetzt sind. Die arsenige Säure löst sich leicht in dem Bade auf. Die Temperatur des Bades beträgt 60—65°, selbst nach einem Monat bleibt es vollkommen klar, farblos und frei von Kupferniederschlag. Die kupferhaltigen Fäden werden auf Spulen gewickelt, sie zeigen eine intensiv blaue Färbung. Sie werden von dem überschüssigen Alkali durch Waschen mit Wasser befreit und durch Schwefelsäure von 5° B entkupfert. Die Produkte sind durch große Weichheit und Elastizität ausgezeichnet. S.

Wirtschaftliche Rundschau.

Mit den Isolierkörpern aus verkohlten Holzspänen wird sich die Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen in ihrer nächsten Sitzung beschäftigen. Es handelt sich um einen Antrag der königlichen Eisenbahndirektion Altona auf Aufnahme von Isolierkörpern aus verkohlten Holzspähnen unter die Wärmeschutzmittel des Spezialtarifs III sowie in das Verzeichnis der bedeckt zu befördernden Güter. Nach dem Antrage ist der Isolierstoff-Gesellschaft „Iris" in Hamburg die Herstellung von isolierenden Körpern aus verkohlten Holzspänen und Bindemitteln patentiert worden. Die Isolierkörper werden ebenso wie die Korksteine, Korksteinplatten und Korksteinschalen als Wärmeschutzmittel, besonders zum Schutze von Dampfkesseln und von Dampf- und Heißwasserleitungen gegen Wärmeverluste, sowie von Kaltwasserleitungen und Kühlräumen gegen Erwärmung verwendet. Verkohlte, bei der Fabrikation von Spulen in England abgefallene Holzspäne (12 Mk. für 100 kg) werden mit Papierbrei und einem Zusatz von Teer oder Pech gemengt. Dieses Gemenge wird dann in die je nach Bedarf erforderlichen Formen von Steinen, Platten und Schalen gebracht. Zur Zeit werden hauptsächlich Platten und zwar in verschiedenen Abmessungen nach Länge und Breite, jedoch nur in Stärken bis zu 6 cm angefertigt. Werden Platten von größeren Stärken verlangt, so werden diese durch Zusammenkleben mehrerer Platten mittelst dazwischen gelegter mit Teer oder Pech getränkter Papierstreifen hergestellt. Im Handel werden die Isolierkörper aus verkohlten Holzspänen als Iriskörper oder nach ihrem Hauptbestandteil, der Holzkohle, die in kleineren Spänen oder Flocken in ihnen enthalten ist, sowie auch nach den Formen, in denen die Isolierkörper vorkommen, als Holzkohlensteine, Holzkohlenplatten und Holzkohlenschalen bezeichnet. Bisher sind sie mit der Eisenbahn hauptsächlich in Stückgutsendungen und vereinzelt nur in Wagenladungen verfrachtet worden. Die Firma hofft jedoch schon in allernächster Zeit in größerem Umfange den Wettbewerb mit den Isolierkörpern aus Korkstein aufnehmen zu können und die Ware in Wagenladungssendungen über ganz Deutschland und vielleicht auch nach dem Auslande zu verfrachten. Dies wäre ihr jedoch nur möglich, wenn ihre Holzkohlen-Isolierkörper, für die zur Zeit die Frachtsätze der allgemeinen Wagenladungsklasse berechnet werden müssen, in gleicher Weise wie die Korksteinfabrikate nach Spezialtarif III tarifiert werden. Wir sind daher von der Firma ersucht worden, die möglichst baldige Aufnahme des Artikels unter die Wärmeschutzmittel des Spezialtarifs III, zu denen bisher nur die Steine, Platten und Schalen aus mineralischen Stoffen auch mit anderen Stoffen gemischt, sowie diejenigen aus Korkstein gehören, herbeizuführen. Wir halten den Antrag für berechtigt, weil die neuen Isolierkörper nicht nur in der Verwendung, sondern auch in den Preisen mit den Steinen, Platten und Schalen aus Korkstein gleichstehen. Nach den Verhandlungen bei der Schaffung der Tarifstelle „Wärmeschutzmittel" im Jahre 1910 stellten sich die Preise für die Isolierkörper aus Korkstein auf 15—30 Mk. für 100 kg. Diese Preise sind auch heute noch üblich, denn nach der Auskunft zweier Hamburger Firmen werden ab Hamburg nach Abzug aller Provisionen gezahlt für 100 kg Korksteine und Korksteinplatten 15—26 Mk., Korksteinschalen 19—35 Mk. Trotz dieses verhältnismäßig hohen Handelspreises hat man die Isolierkörper aus Korkstein in den Spezialtarif III aufgenommen in der Erwägung, daß sich dann in der Regel wegen der Leichtigkeit der Ware 10 Tonnen in einen gewöhnlichen bedeckten Wagen nicht verladen lassen. Die Netto-Handelspreise für die Holzkohlenfabrikate sind uns mit 19—23,75 Mk. angegeben worden. Auch sie würden die Tarifierung der Isolierkörper aus verkohlten Holzspänen nach dem niedrigen Spezialtarif III nicht rechtfertigen, wenn diese Isolierkörper nicht in gleicher Weise wie diejenigen aus Korkstein so leicht wären, daß sich auch von ihnen

10 Tonnen in einem gewöhnlichen bedeckten Wagen nicht unterbringen lassen. Bei zwei uns von der Firma zur Verfügung gestellten 5 und 2 cm starken Platten stellen sich die Maße und Gewichte wie folgt:

$$5 \times 43 \times 50 \text{ cm} = 17750 \text{ cm} = 1680 \text{ g}$$
$$2 \times 43 \times 50 \text{ cm} = 4300 \text{ cm} = 700 \text{ g}.$$

Darnach würden sich in einem bedeckten Normalwagen von etwa 45 cbm Laderaum nur einladen lassen

a) von den 5 cm starken Platten

$$\frac{1680 \quad 1\,000\,000}{10\,750} = 156{,}279 \text{ kg} \times 45 = \text{rund } 7040 \text{ kg}$$

b) von den 2 cm starken Platten

$$\frac{700 \quad 1\,000\,000}{4300} = 162{,}791 \text{ kg} \times 45 = \text{rund } 7330 \text{ kg}$$

Da fast durchweg gleiches Material in gleichem Mengenverhältnis verwendet wird, kann nach obigen Feststellungen auf den Laderaum eines bedeckten Normalwagens durchweg höchstens ein Gewicht von 7500 kg angenommen werden, das sich bei den in der vorher geschilderten Weise zusammengeklebten Platten infolge des verwendeten Papiers und des Mehrgewichts an Pech und Teer noch um einige hundert kg also auf rund etwa 8000 kg für den Wagen erhöht. Jedenfalls ergiebt sich hieraus, daß die Isolierkörper aus verkohlten Holzspänen mindestens ebenso sperrig sind wie die Korksteinfabrikate, von denen es leichtere und auch schwerere Formen gibt.

Ebenso fordert die Firma auch die zuschlagsfreie Beförderung ihrer Artikel in bedeckten Wagen mit der Begründung, daß die Natur des Gutes in gleicher Weise wie bei den Korksteinfabrikaten, die die bezeichnete Vergünstigung ebenfalls genießen, die Beförderung in offenen Wagen ausschließe. Wir halten auch diese Forderung für berechtigt, weil Feuchtigkeit und Nässe geeignet sind, die Isolierkörper unansehnlich zu machen und ihre Bindemittel zu lösen. Wir beantragen daher: 1. in der Ziffer 2 der Tarifstelle „Wärmeschutzmittel" des Spezialtarifs III zwischen „gemischt" und „Korkstein" einzufügen: „oder aus verkohlten Holzspänen in Gemenge mit anderen Stoffen", 2. in der Ziffer 177 des Verzeichnisses der in bedeckten Wagen zu befördernden Güter der Spezialtarife für Wagenladungsgüter als neue Unterabteilung c zu setzen: „Platten, Steine und Schalen aus verkohlten Holzspänen mit anderen Stoffen gemischt", 3. die Angelegenheit als dringlich zu behandeln, damit die Versender der neuen Isolierkörper möglichst bald in den Genuß der geforderten Vergünstigungen kommen und gegenüber den Verfrachtern der Korksteinfabrikate nicht länger als nötig benachteiligt werden.

Von der königl. Eisenbahndirektion Berlin ist nun in Bezug auf den vorstehenden Antrag bei dem Aeltestenkollegium der Berliner Kaufmannschaft angefragt worden, welche Stellung sie zu dem Antrage einnimmt, worauf der Eisenbahndirektion mitgeteilt worden ist, daß keinerlei Bedenken aus Interessentenkreisen gegen die Tarifierung von isolierenden Körpern aus verkohlten Holzspänen und Bindemitteln nach Spezialtarif III geäußert worden seien.

Badermann.

Der neue niederländische Zolltarif zeigt in seinem Entwurf eine recht charakteristische Betonung schutzzöllnerischen Bestrebens. Zahlreiche Waren, die bisher unter dem geltenden Zolltarif von Deutschland nach den Niederlanden zollfrei eingeführt werden konnten, sind jetzt mit ziemlich bedeutenden Zöllen belastet worden und bei den meisten anderen sind die bestehenden Zölle erhöht.

Aus dem Einführungsgesetz sind besonders die Bestimmungen über folgende Punkte erwähnenswert.

Für Waren, die aus Ländern oder deren Kolonien und Besitzungen stammen, wo niederländische Waren oder Waren aus niederländischen Kolonien oder Besitzungen jetzt oder in Zukunft ungewöhnlich hohen Abgaben unterstellt werden oder einer höheren Abgabe als gleichwertige Waren aus anderen Ländern oder deren Kolonien oder Besitzungen des Ursprungslandes, können die festgesetzten Zölle jederzeit bis höchstens um die Hälfte erhöht werden. Für Waren, die nach dem Zolltarif zollfrei sind, kann unter gleichen Umständen ein Zoll nach dem Maßstab von höchstens 15 vom Hundert des Wertes erhoben werden.

Eine gleiche Befugnis besteht, sofern von einem Lande Maßregeln getroffen werden von der Art, daß dadurch insbesondere der Landbau, die Industrie, der Handel oder die Schiffahrt der Niederlande oder ihrer Kolonien gestört oder geschädigt werden. Waren, hinsichtlich derer kein gültiger Ursprungsnachweis beigebracht wird, werden als aus dem Lande stammend angesehen, dessen Erzeugnisse derselben Art dem höchsten Zoll unterliegen. Vorbehalten ist die Gewährung der Zollfreiheit für Waren zum Bedarf des Staates oder der Regierungen der überseeischen Kolonien, sofern aus dem Inlande kein Lieferungsangebot eingegangen ist oder den angebotenen inländischen Waren nicht der Vorzug gegeben werden kann.

Zollfreiheit gewährt wird unter den erforderlichen, durch allgemeine Verwaltungsvorschrift festzusetzenden Vorsichtsmaßregeln für Floßgerätschaften einschließlich des Tauwerks, sofern es sich um gebrauchte Gegenstände handelt, für Waren zum persönlichen Gebrauch der Gesandten etc., für die Kanzleibedürfnisse derselben, für Wagen, Fahrzeuge und Reittiere, mittels deren Ausländer in den Niederlanden reisen; für Gegenstände des gewöhnlichen Gebrauchs der Reisenden; für Muster- und Warenproben, die keinen Handelswert haben, und für solche mit Handelswert, die durch Reisende oder zu ihrem Bedarf eingeführt werden; für Schiffproviant und Schiffsbedürfnisse eingehender Schiffe und Flösse; für gebrauchte Hausgeräte; für Pferde, Maultiere, Maulesel und Esel unter bestimmten Bedingungen; für leere, gebrauchte Säcke, Umschließungen, Gestelle; für neue zur Verpackung dienende Gegenstände, die wieder zur Ausfuhr kommen, für naturhistorische und ethnographische Gegenstände, für Unterricht, Museen etc.; für Teile von Fahrzeugen unter Nachweis, daß sie zur Herstellung eines im Lande zu erbauenden Fahrzeugs gebraucht werden (zu Fahrzeugen rechnen auch Baggermaschinen, Schwimmdocks und Elevatoren); ferner unter besonderen Bedingungen für Teile von rollendem Eisenbahnmaterial, für gebrauchte Teile von rollendem Material; für Eisenbahnmaterial und andere Waren, die erforderlich sind für den Dienst von auf niederländischem Gebiet belegenen ausländischen Bahnen und für Särge mit Leichen und Urnen mit Asche.

Bei Waren, die nach dem Gewichte zollpflichtig sind, wird, soweit der Tarif nichts anderes bestimmt, der Zoll erhoben,

a) sofern der Zoll mehr als drei Gulden beträgt für 100 kg nach dem Rohgewicht,

b) in den übrigen Fällen nach dem Rohgewicht unter Anwendung der nachfolgenden Tara:

Bei Umschließung in:

Eisenfässern	16	vom Hundert
Holzfässern	10	„ „
Holzkisten	4	„ „
Körben, Kranjangs und Kanasserkörben	4	„ „
Doppelsäcken	2	„ „
einfachen Säcken	1	„ „
anderen Umhüllungen	4	„ „

Es kommen hauptsächlich in Betracht die nachstehenden Positionen des neuen Zolltarifs:

Nr.	Gegenstand	Maßstab	Zoll Neuer Entwurf Gulden	Zoll Alter Tarif Gulden
478	Guttapercha, Kautschuk (Gummi elastikum) und ähnliche Stoffe:			
	a) unbearbeitet	—	frei	frei
	b) in Platten, Blättern, Stäben, Röhren (pijpen, buizen), Stangen, Schläuchen oder Bändern, nicht besonders genannt	v. Wert	3%	5%
	c) Reifen für Wagen und Fahrzeuge	„	10%	5%
	d) andere Gegenstände aus Guttapercha usw., nicht besonders genannt	„	12%	5%
479	Zellhorn:			
	a) in Platten, Blättern und Stäben	„	frei	frei
	b) Gegenstände aus Zellhorn, nicht besonders genannt	„	12%	5%
482	Korallen und Jot, bearbeitet, echte als auch nachgemachte	„	12%	5%
483	Elfenbein, Schildpatt, Perlmutter, Bernstein, Meerschaum u. dgl., einschließlich der Nachahmungen:			
	a) in Blättern oder Stäben, nicht besonders genannt		frei	frei
	b) bearbeitet, nicht besonders genannt	„	6%	5%
	c) Gegenstände daraus, nicht besonders genannt	„	12%	6%
484	Asbest, auch vermengt mit anderen Stoffen:			
	a) bearbeitet, nicht besonders genannt	„	6%	5%
	b) Dachziegel	„	10%	frei
	c) Gegenstände aus Asbest und dergl., nicht besonders genannt	„	12%	„
356	Linoleum, Wachstuch und Fußbodenwachstuch	„	10%	5%
360	Feuerfeste Steine	100 kg	0,20	frei
365	Platten und anderes Material für Flur-, Wand-, Decken- und Dachbedeckung, aus Gips, Holzwolle, Sägemehl, Asbest, Magnesit, Torf u. dergl. Stoffen, nicht besonders genannt	„	0,20	Verschiedene Zollsätze
322	Holzschliff und Zellulose		frei	frei
292	Kreosotöl, Karbolsäure, Kreolin, Naphthalin und ähnliche durch Destillation von Teer gewonnene Mittel gegen Flecken und Fäulnis:			
	a) in Verpackungen, worin sie zum sofortigen Gebrauch verkauft werden	100 kg	1,50	0,55
	b) andere	„	0,65	0,55
298	Harz		frei	frei
300	Pech		„	„
301	Teer aller Art		„	„
285	Olein	„	0,65	0,55
286	Stearin (Stearinsäure) u. ähnliche Fettsäuren	„	0,65	frei
287	Glyzerin:			
	a) roh		frei	„
	b) anderes	„	0,65	„

Nr.	Gegenstand	Maßstab	Zoll Neuer Entwurf Gulden	Zoll Alter Tarif Gulden
253	Gase in komprimiertem Zustande:			
	a) flüssige Kohlensäure	..	2,50	..
	b) andere		frei	..
254	Milchzucker	„	6	..
255	Saccharin und dergl. Süßstoffe, in Auflösung oder nicht, oder mit anderen Stoffen verbunden, in Form von Tafeln, Pillen und dergl.	1 kg	20	5% des Werts
257	Chemisch bereitete Nahrungsmittel, wie Plasmon, Tropon, Somatose, Sanatogen und dergl.	100 kg	25	..
248	Holzgeist (Methylalkohol)	1 hl	190	187 od. 235 f. 100 kg
249	Propyl-, Butyl-, Amylalkohol, Fuselöl, sowie Azetatdehyde	1 hl	190	Zoll 3,50 für 1 hl; Verbrauchssteuer 90 für 1 hl von 50% Stärke.
260	Chloralhydrat, Schwefeläther, Chloroform, Kollodium und andere ähnliche aus oder mit Aethylalkohol oder den in Nr. 248 und 249 genannten Waren bereitete Stoffe	v. Wert	6%	Verschde. Satze
262	Gelatine, Fischleim, in Blättern und dergl., auch in Stückchen geschnitten, sowie in Kapseln	100 kg	4	frei
263	Gummi, Leim, Dextrin und dergleichen Klebestoffe:			
	a) verpackt für den Kleinverkauf	v. Wert	12%	5%
	b) anders verpackt		frei	5%
169	Mühlensteine aus Kunststein	„	3%	frei
368	Gegenstände aus Gips, Zement und ähnlichen Stoffen, nicht besonders genannt	..	12%	5%
395	Asphaltpapier	100 kg	0,20	5%
396	Asbestpapier	„	1	5%
39	Oleomargarine		frei	frei
40	Margarine	100 kg	10	„

Badermann.

Eduard Keffel A.-G. Unter dieser Firma wurde eine Aktiengesellschaft gegründet, welche die bisherigen Wachstuch-, Ledertuch-, Kunstlederbetriebe, mech. Webereien, Färberei und Druckerei E. Keffel in Tannenbergsthal übernommen hat. Die bisherigen Inhaber der Firma, K.-R. E. Meinel und F. E. Keffel treten in den Aufsichtsrat, während Dr. E. Gärtner, W. Wetzner und K. Würzner den Vorstand der neuen Gesellschaft bilden.

Die **Soie artificielle,** die das Patent der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld verwertet, hat in 1911 bei Frs. 1½ Mill. Kapital ein Erträgnis von Frs. 856738 (i. V. Frs. 650926) erzielt, wovon Frs. 282373 (Frs. 234292) zu Abschreibungen auf die Anlagen dienen. Aus dem Rest erhalten die Aktien von Frs. 100 Nominal Frs. 22,21 (Frs. 16,52) Dividende und die 35000 Gründeranteile Frs. 6,95 (Frs. 4,01). Die Verträge mit der Soie artificielle d'Yzieux und den verschiedenen französischen Viskose-Gesellschaften geben die besten Resultate. Sie bezwecken besonders den gemeinschaftlichen Verkauf der Erzeugnisse durch das zu diesem Zweck gegründete Comptoir des Textiles artificiels.

Zur Frage der Herstellung künstlichen Kautschuks. Die „Frankfurter Zeitung" schreibt: Die reklamehafte Art und Weise, mit der in Inseraten in Tages-Zeitungen neue englische Entdeckungen auf dem Gebiet von auf synthesischem Wege hergestellten Produkten, Azeton, Fuselöl und synthetischem Kautschuk, behandelt wurden, kehrt in verstärktem Maße wieder in dem in englischen Blättern enthaltenen Prospekt, auf Grund dessen das Publikum zur Zeichnung von Aktien der für Verwertung dieser Entdeckungen gegründeten Synthetic Products Company Lim. veranlaßt werden soll. Aus dem Prospekt ergibt sich, daß das Grundkapital dieser Gesellschaft Lst. 500000 beträgt, eingeteilt in 475000 kumulative Preferred-Shares à Lst. 1 und 25000 Deferred-Ordinary Shares à Lst. 1. Die letzteren und 25000 von den Preferred-Aktien wurden den Vendors zugeteilt, während die verbleibenden Lst. 450000 Preferred-Shares dem Publikum zu Pari angeboten werden. Darauf soll die Hälfte gleich einbezahlt, der Rest nach Anordnung der Direktion eingefordert werden können. Die Synthetic Products Company hat von zwei Vendor-Syndikaten die Rechte zur Herstellung von Azeton, Fuselöl und synthetischen Kautschuk erworben, nämlich von dem Organic Products Syndicate Lim. und von dem Research-Syndicate Lim. Dafür erhalten diese Syndikate nicht allein die vorerwähnten Lst. 50000 in Aktien, sondern auch nicht weniger als Lst. 35000 in Bar. Die Gewinnverteilung ist derart festgesetzt, daß den Deferred-Aktien ganz außerordentlich hohe Zuwendungen zuteil werden. Die Preferred-Aktien sollen zunächst eine Dividende von 6% und ⅓ des Gewinnes erhalten, nachdem die Deferred-Aktien ebenfalls 6% erhalten haben. Das ganze restliche Drittel des verbleibenden Gewinnes fällt aber den Deferred-Aktien zu. Die beiden Vendor-Syndikate sind außerdem berechtigt, 10% Royalty auf den Verkaufspreis der Produkte zu erheben und erhalten überdies Lst. 3000 pro Jahr für die Ueberlassung von Verbesserungen in den verschiedenen Verfahren, solange die Gesellschaft davon zu profitieren wünscht. Wie außerordentlich groß der Zwischengewinn dieser Vendor-Syndikate ist, geht daraus hervor, daß die eigentlichen Erfinder Strange und Graham nur Lst. 6250 für die Synthetic Rubber Patente und Lst. 12000 für die Azeton- und Fuselöl-Patente erhalten haben und ihnen nur die Hälfte der vorerwähnten Abgabe von 10% zusteht. Die Angaben des Prospektes, durch die schon jetzt Interessenten für die Aktien gesucht werden, verstärken in erhöhtem Maße die bereits ausgesprochene Vermutung, daß es sich einstweilen noch um Versuche im ersten Stadium handelt. Zunächst sollen für die Herstellung von Azeton und Fuselöl nur ganz kleine Anlagen, die nur Lst. 5000 kosten sollen, angelegt werden, und erst nach drei Monaten, „nachdem den Aktionären Bericht erstattet ist", ist beabsichtigt, eine Ausdehnung durch Verwendung weiterer Lst. 145000 vorzunehmen, also im ganzen für die Herstellung von Azeton und Fuselöl Lst. 150000 zu verwenden. Obwohl also die Produktion vorerst noch in kleinstem Maßstabe betrieben wird, glaubt der Prospekt bereits aus den Verkäufen von Azeton und Fuselöl allein auf die zunächst zur Einzahlung kommenden Lst. 250000 Aktien eine Dividende von nicht weniger als 30% herausrechnen zu können. Bezeichnenderweise legt der Prospekt überhaupt den Schwerpunkt der Rentabilitätsaussichten auf Azeton und Fuselöl, während er die Herstellung von künstlichem Gummi mehr nebenbei behandelt und zugesteht, daß die Frage der Herstellung künstlichen Gummis bisher über die Laboratoriumsversuche nicht hinausgekommen ist. Umsomehr ist es zu verurteilen, daß das Publikum schon jetzt für die Aktien dieser neuen Gründung herangezogen werden soll, die in aller und jeder Beziehung erst noch die Möglichkeit der Herstellung ihrer Produkte im großen, ihrer Konkurrenzfähigkeit und Verwendbarkeit zu erweisen haben wird. Sollte es wirklich der Gesellschaft möglich sein, künstlichen Gummi in großem Umfange und in einem verwendbaren Produkt zu erzeugen, dann wird nicht aus dem Auge zu lassen sein, daß gerade auf diesem Gebiete von verschiedenen Seiten gleichartige Versuche gemacht werden und daß also die Gefahr vorliegt, daß andere gleich gute oder gar bessere Produkte an den Markt kommen können. Deshalb ist dem Publikum wiederholt die größte Reserve gegenüber den reklamehaften Gewinnankündigungen und den optimistischen Zukunftsschilderungen des vorliegenden Prospektes anzuraten; es darf nicht übersehen werden, daß der Erwerber der Aktien dieser neuen Gründung ein höchst spekulatives Papier an sich bringt.

Gesetze und Verordnungen.

Zelluloidbetriebe und Zelluloidlager. (Ortspolizeiliche Vorschriften des K. Bayer. Staatsministeriums des Königlichen Hauses, des Aeußern, sowie des Innern, vom 9. März 1912.) Auf Grund des § 120e, § 147 Abs. 1 Ziff. 4 und § 150a der Gewerbeordnung und des Art. 156 Ziff. 2 des Pol.St.G.B. werden die nachstehenden Oberpolizeilichen Vorschriften erlassen:

I. Allgemeines.

§ 1. Begriffsbestimmungen. Als Zelluloid im Sinne dieser Vorschriften sind solche brennbare Stoffe anzusehen, die aus nitrierter Zellulose oder chemisch ähnlichen Stoffen und aus Kampfer oder anderen Zusatzmitteln mit oder ohne Beigabe von Füll- und Färbstoffen bestehen. Als Zelluloid gelten hiernach auch die im Handel unter der Bezeichnung Zellhorn, Xylonit oder dergl. vorkommenden Stoffe. Zelluloidwaren sind diejenigen Waren, die ganz oder zum Teil aus Zelluloid hergestellt sind.

§ 2. Anzeigepflicht. Die Gewerbetreibenden, die sich mit der Be- oder Verarbeitung von Zelluloid befassen wollen, haben hiervon vor dem Beginn des Betriebes der Distriktspolizeibehörde, in München dem Stadtmagistrat, Anzeige zu erstatten. Die gleiche Anzeige haben innerhalb 14 Tagen vom Erlaß dieser Vorschriften ab diejenigen Gewerbetreibenden zu erstatten, welche zur Zeit sich mit der Be- oder Verarbeitung von Zelluloid befassen. Diese Anzeigen sind ohne Verzug dem zuständigen Gewerberat zu übermitteln.

II. Vorschriften für Anlagen zur Herstellung von Zelluloidwaren, in deren Betriebsräumen drei oder mehr Gehilfen, Lehrlinge oder sonstige Arbeiter beschäftigt oder mehr als 50 kg Zelluloid gleichzeitig be- oder verarbeitet oder (einschließlich des Rohmaterials der Erzeugnisse und des Abfalls) aufbewahrt werden.

§ 3. Betriebsräume (Lage). Die Räume, in denen Zelluloid be- oder verarbeitet wird, dürfen sich unter ebensolchen Räumen oder unter anderen bewohnten oder zum dauernden Aufenthalt von Menschen bestimmten Räumen nur dann befinden, wenn jedes höher liegende Geschoß wenigstens einen gesicherten Rückzugsweg besitzt, der bei einem Brand in einer Zelluloid-Betriebsstätte nicht gefährdet

werden kann. Als solcher Rückzugsweg gilt auch eine im Freien an allen Geschossen vorbeiführende Nottreppe. In neuen Betriebsstätten dürfen die Räume, in denen Zelluloid be- oder verarbeitet wird, nicht unter Wohnungen eingerichtet werden.

§ 4. Ausgänge. Jeder Betriebsraum muß mit mindestens zwei nach verschiedenen Seiten gelegenen Ausgängen versehen sein, von denen aus man entweder ins Freie oder zu einer feuersicheren Treppe in einem massiven und rauchsicher abgeschlossenen Treppenhause gelangen kann. Die Ausgänge sind mit deutlich sichtbarer Aufschrift zu kennzeichnen. Räume, die im gleichen Gebäude neben den Betriebsstätten liegen und zum dauernden Aufenthalt von Menschen bestimmt sind, müssen wenigstens mit einem Rückzugswege, der bei einem Brande in den Betriebsstätten nicht gefährdet werden kann, versehen sein; sie müssen von den Betriebsstätten durch eine massive, mindestens einen Stein starke, öffnungslose, beiderseits verputzte Wand getrennt sein.

§ 5. Türen. Alle Arbeitsräume sind mit unverbrennlichen, nach außen aufschlagenden, während des Betriebes unversperrten und selbsttätig schließenden Türen zu versehen; bei derzeit bereits bestehenden Anlagen werden ebensolche feuersichere Türen zugelassen.

§ 6. Wände. Die Arbeitsräume müssen massive Umfassungswände und eine unverbrennliche Decke besitzen; bei derzeit bereits bestehenden Anlagen werden feuersichere Decken zugelassen. Die Innenwände müssen glatt verputzt sein und sollen keinen Vorsprung aufweisen. Vorkommende Ecken und einspringende Winkel sind abzurunden. In Arbeitsräumen, in denen beträchtliche Mengen von Zelluloidstaub auftreten, sind außerdem die Wände bis zu einer Höhe von 2 m über dem Fußboden mit einem waschbaren mineralischen Anstrich zu versehen.

§ 7. Fußböden. Die Fußböden müssen glatt und fugenfrei sowie leicht waschbar sein und sind während der Arbeitsreit durch öfteres Bespritzen feucht zu halten. Sie müssen täglich durch feuchtes Aufwischen gereinigt werden.

§ 8. Luftraum und Lüftung, Fenster. Die Arbeitsräume müssen auf jede Person mindestens 10 cbm Luftraum und mindestens 3 qm Bodenfläche bieten; in Räumen, in denen die Be- oder Verarbeitung unter Erhitzung des Materials oder unter Erzeugung feiner Abfälle (Staub, Späne usw.) geschieht, muß der auf eine Person entfallende Luftraum mindestens 15 cbm betragen. Die Größe der gesamten Fensterfläche muß mindestens 15% der Bodenfläche und 40% der Fensterwand betragen. Vorbehaltlich des § 9 müssen die Fenster der Arbeitsräume große Scheiben von dünnem Glase besitzen, möglichst bis zur Decke reichen und in ihrem oberen Teil durch eine vom Fußboden aus stellbare Lüftungsklappe geöffnet werden können. Die Arbeitsräume müssen überdies, wenn erforderlich, mit künstlichen Ventilationsvorrichtungen versehen sein; Dämpfe von Azeton, Amylazetat, Essigsäure usw., sowie Wasserdämpfe sind wirksam abzuführen. Die Treppenhäuser müssen wirksam gelüftet werden können; sie sind im höchsten Punkt mit einer von unten zu öffnenden Luftklappe zu versehen, deren Oeffnung mindestens ½ qm groß ist und mindestens 5% der Bodenfläche des Treppenhauses beträgt.

§ 9. Fenster und ähnliche Oeffnungen der Arbeitsräume, aus denen im Falle eines Brandes Stichflammen heraustreten können, sollen nicht auf solche Gänge, Stiegen, Vorplätze und dergl. münden, die dem Verkehr im Gebäude dienen und im Falle der Gefahr notwendige Fluchtwege darstellen; ebenso sollen derartige Fenster und Oeffnungen nicht gegen enge Gassen oder kleine Höfe gelegen sein, wenn durch die heraustretenden Stichflammen Personen oder gegenüberliegende Gebäude gefährdet werden können. Ist die Anbringung solcher Fenster oder Oeffnungen nicht zu vermeiden, so müssen sie mit Drahtglas in eisernem Rahmen ohne Verkittung oder mit Elektroglas oder mit ähnlichem feuersicherem Glas verschlossen sein.

§ 10. Verkehrswege. Die sämtlichen Verkehrswege, sowohl innerhalb wie außerhalb der Arbeitsräume, dürfen nicht verstellt sondern müssen unter allen Umständen frei gehalten werden. In jedem Arbeitsraum müssen zu den Ausgangstüren Hauptgänge von mindestens 1,20 m nutzbarer Breite freigelassen werden. Die von den einzelnen Arbeitsplätzen zu den Hauptgängen führenden Verkehrswege müssen genügend breit und auch im Falle der Feuersgefahr leicht und sicher benützbar sein. In den Arbeitsräumen dürfen nur die für den Betrieb unbedingt notwendigen Werkseinrichtungen untergebracht werden; diese müssen so aufgestellt sein, daß der Verkehr in den Arbeitsräumen nicht gehindert wird. Alle Maschinen und sonstigen Betriebseinrichtungen, insbesondere jene, auf welchen sich leicht Staub anlegen kann, müssen zum Zwecke der Reinigung leicht zugänglich sein.

§ 11. Löseheimer. An allen Arbeitstischen, an denen Zelluloid be- oder verarbeitet wird, müssen mit Wasser gefüllte Löscheimer bereit stehen; auf jede Arbeitsstelle hat ein Löscheimer zu kommen. Einige mit Wasser gefüllte Löscheimer müssen sich auch in unmittelbarer Nähe der Ausgänge befinden. Weitergehende Anordnungen bleiben gemäß § 28 vorbehalten.

§ 12. Beheizung. Die Betriebsräume einschließlich der Trockenräume dürfen nur erwärmt werden auf zentralem Wege durch Dampf oder Wasser oder durch Kachelöfen, die innerhalb der Betriebsräume von metallenen Außenteilen frei sind und von außen geheizt werden. Auch Trockenöfen dürfen in Betriebsräumen nur dann vorhanden sein, wenn sie auf zentralem Wege oder von außen geheizt werden. Die Heizkörper, Heizrohre und Oefen müssen durch abnehmbare Schutzgitter, engmaschige Drahtnetze oder dergl. vor einer unmittelbaren Berührung mit Zelluloid-Abfällen geschützt sein; sie müssen so gestaltet und angeordnet sein, daß Zelluloidwaren nicht mit ihnen in Berührung kommen und nicht auf ihnen gelagert werden können, und daß jede Reinigung leicht und sicher vorgenommen werden kann. Die Heiz- und Dampfrohre sind so zu verlegen, daß sie mindestens 20 cm vom Fußboden entfernt bleiben. Heizkörper, Heizrohre und Oefen sowie ihre Schutzgitter müssen von Staub freigehalten werden.

§ 13. Beleuchtung. Eine künstliche Beleuchtung der Arbeitsräume hat mittelst elektrischer, durch Draht gegen Zerschlagen geschützter Glühlampen, zu geschehen; es sind nur Glühlampen zulässig, die im luftleeren Raum brennen; die Leitungen müssen eine wasserdichte Isolierhülle haben, deren Beschaffenheit der verwendeten Spannung entspricht; sie sind in Rohren oder als armierte Bleikabel zu verlegen; Mehrfachleitungen sind unzulässig; Schalttafeln, Sicherungen, Kontakte, Elektrizitätsmesser sind außerhalb der Arbeitsräume oder in feuersicher abschließenden Schutzkästen unterzubringen. In Räumen, in den die Be- oder Verarbeitung des Zelluloids unter Erzeugung feiner Abfälle (Staub, Späne etc.) geschieht, müssen außerdem die Glühlampen mit Ueberglocken versehen sein, die auch die Fassung dicht umschließen, und sämtliche Ein- und Ausschalter außerhalb der Arbeitsräume oder in feuersicher abschließenden Schutzkästen untergebracht werden. Wo keine Elektrizität zur Verfügung steht, werden Gasglühlampen zugelassen, wenn sie mindestens 1 m von der Arbeitsstelle entfernt, fest und sicher angebracht und mit einem Glimmerzylinder, ferner einem Schutzteller gegen auffliegende Späne, herabfallende Glasstücke und dergl., sowie mit einem Blacker versehen sind. Für das Anzünden der Lampen dürfen nur elektrische Anzünder oder Platin-Zündstoffe benützt werden. Die Verwendung anderer Lichtquellen ist zulässig, wenn die Beleuchtung von außen geschieht und die Flammen durch eingemauerte Glasscheiben von mindestens 8 mm Dicke von den Innenräumen vollständig abgeschlossen werden. Zur vorübergehenden Beleuchtung dürfen nur zuverlässige Sicherheitslampen verwendet werden.

§ 14. Elektrische Anlagen. Für elektrische Anlagen sind im übrigen die vom Verbande deutscher Elektrotechniker aufgestellten Sicherheitsvorschriften und Normalien unter besonderer Berücksichtigung der Vorschriften für feuergefährliche Betriebsstätten und Lagerräume maßgebend.

§ 15. Sägen, Fräsen usw. des Zelluloids. Das Sägen, Fräsen, Drehen und Schleifen des Zelluloids muß unter andauerndem Auftropfen von Wasser geschehen; diese Vorschrift findet keine Anwendung auf Arbeiten, bei denen das Auftropfen von Wasser aus technischen Gründen unzulässig ist, ferner auf Schleifarbeiten, bei denen Tuchschwabbeln unter Gebrauch von feuchten Schleifmitteln verwendet werden.

§ 16. Schleifen von Werkzeug. In Räumen, in denen der Betrieb zur Bildung von Zelluloid-Staub oder sonstigen feinen Zelluloid-Abfällen führt, dürfen Werkzeuge auf trockenem Weg nicht geschliffen werden.

§ 17. Prägepressen. Die Prägepressen dürfen nur mit Dampf auf elektrischem Wege geheizt werden. Der Gebrauch von direkt geheizten Pressen ist nur dann gestattet, wenn die Pressen mit Schutzblechen zur Verhinderung des Herausschlagens von Flammen versehen sind; falls die Pressen unmittelbar von Tischflächen umgeben sind, müssen sie auch mit einem Blechmantel ausgestattet werden. Die Anhäufung von Material in der Nähe der Pressen ist verboten.

§ 18. Feuer und Licht. Es ist verboten, die Arbeits- und Lagerräume mit offenem Licht zu betreten und in ihnen zu rauchen. Personen, welche diese Räume betreten, dürfen Zündhölzer oder sonstiges Feuerzeug nicht bei sich führen. Diese Verbote sind auf beiden Seiten aller Türen anzuschlagen. Werden Zelluloidwaren für den Versand in hölzernen Kisten mit Zinkeinsätzen verpackt, so darf das Löten und Entlöten von Deckel und Einsatz nur mittels eines mäßig erwärmten Lötkolbens (nicht mit Lötlampen) und nur unter Zuhilfenahme einer feuersicheren Unterlage (z. B. Asbestpappe oder durch Tränken feuersicher gemachter Pappe) bewirkt werden. Es muß von einer mit dem Löten und Entlöten und der Leichtentzündlichkeit des Zelluloids vertrauten Person und tunlichst im Freien vorgenommen werden.

§ 19. Aufbewahrung von Material und Abfällen in Arbeitsräumen. Rohmaterial darf nur in der Menge der Tagesbedarfs und fertige Waren dürfen nur in der Menge der Tageserzeugung in den Arbeitsräumen verhanden sein; Zwischenprodukte dürfen in den Arbeitsräumen nur in solchen Mengen belassen werden, als durch das unabweisliche Bedürfnis des Betriebes erfordert wird; größere Megen müssen in besonderen Lagerräumen aufbewahrt werden. Kleine Zelluloidabfälle (Drehspäne, Sägemehl usw.), die an Maschinen oder bei der Handarbeit entstehen, sind in Blechbehältern aufzusammeln und täglich, im Bedarfsfalle mehrere Male, in feuersichere Behälter, die in einem feuersicheren Lagerraume ihren Standort haben, zu entleeren. Die in der K. Verordnung vom 9. Juni 1902 benannten leicht entzündlichen flüssigen Stoffe sind dieser Verordnung entsprechend aufzubewahren und müssen sich in dicht verschlossenen Blechgefäßen befinden, sobald die Menge ¼ Liter übersteigt.

§ 20. Anweisung der Arbeiter. Alle Arbeiter sind durch Anschlag über die Gefahren des Zelluloids zu unterrichten und anzuweisen, den Arbeitsraum beim Entstehen eines Brandes wegen der



Giftigkeit der Verbrennungsgase sofort zu verlassen, wenn die Benutzung von Wasser nicht das sofortige Löschen zur Folge hat. Ihre Kleidungsstücke, die bei der schnellen Rettung etwa verloren gehen könnten, sind vom Unternehmer gegen Feuerschaden zu versichern; daß dies geschehen, ist in dem Anschlag hervorzuheben. In jedem Betriebe muß entweder der Arbeitgeber oder eine sonstige Person mit der Anstellung von Wiederbelebungsversuchen vermittels künstlicher Atmung vertraut sein.*) Gewerbetreibende, die Hausarbeiter beschäftigen, haben diese bei der Uebertragung der Arbeit über deren Gefahren schriftlich zu unterrichten.

III. Vorschriften für Anlagen zur Herstellung von Zelluloidwaren, in deren Betriebsräumen weniger als drei Gehilfen, Lehrlinge oder sonstige Arbeiter beschäftigt und weniger als 50 kg Zelluloid gleichzeitig be- oder verarbeitet oder (einschließlich des Rohmaterials der Fertigprodukte und des Abfalls) aufbewahrt werden.

§ 21. Jeder Arbeitsraum muß mindestens zwei Ausgänge haben, deren Türen nach außen aufschlagen. Die Arbeitsräume müssen auf jede Person mindestens 10 cbm Luftraum bieten und mit reichlicher natürlicher Lüftung versehen sein. Die Fußböden sind während der Arbeitszeit durch öfteres Bespritzen feucht zu halten und müssen täglich durch feuchtes Aufwischen gereinigt werden.

§ 22. Die §§ 11 (Löscheimer), 12 (Beheizung), 13 (Beleuchtung), 14 (Elektrische Anlagen), 16 (Schleifen von Werkzeugen), 17 (Prägepressen), 18 (Feuer und Licht), 19 (Aufbewahrung von Material und Abfällen), 20 (Anweisung der Arbeiter) finden Anwendung.

IV. Vorschriften für gewerbliche Anlagen anderer Art, die nur nebenher Zelluloid verarbeiten und aufbewahren.

Auf Anlagen, die als Rohmaterial, fertiges Produkt und Abfall nicht mehr als 10 kg Zelluloid im Betrieb haben, finden die §§ 11 (Löscheimer) und 18 (Feuer und Licht) Anwendung. Auf die übrigen Anlagen finden, je nachdem ob sie mehr oder nicht mehr als 50 kg Zelluloid gleichzeitig im Betrieb haben, die Bestimmungen unter II oder III Anwendung.

V. Vorschriften für offene Verkaufsstellen.

§ 24. Offene Verkaufsstellen. Im Betrieb offener Verkaufsstellen müssen Zelluloidwaren vor Entzündung geschützt und in ausreichender Entfernung von Oefen, offenem Licht und von leicht brennbaren Stoffen, wie z. B. Weingeist, Aether, Spiritus, Benzin, sowie von Feuerwerkskörpern gelagert werden.

VI. Zelluloidlager.

§ 25. Zelluloidlager. Zelluloidlager (für Rohstoffe und Abfälle, sowie für halbfertige und fertige Waren) der Betriebe, in denen Zelluloid hergestellt oder be- oder verarbeitet wird, unterliegen den Vorschriften der Anlage. Die Lager von Zelluloidwaren in Handelsbetrieben unterliegen den Vorschriften der Anlage unter B, wenn sie mehr als 2000 kg Zelluloid enthalten, unter C, wenn sie mehr als 20 000 kg Zelluloid enthalten. Sind bei kleineren Lagern in Handelsbetrieben besondere Sicherheitsvorkehrungen erforderlich, so bleibt deren Anordnung im einzelnen Fall der Distriktspolizeibehörde, in München dem Stadtmagistrat, vorbehalten.

VII. Schlußbestimmungen.

§ 26. Ausnahmen. Die Regierungen, Kammern des Innern, sind ermächtigt, beim Vorliegen besonderer Verhältnisse, soweit es ohne Gefährdung der öffentlichen Sicherheit und der Sicherheit der Arbeiter geschehen kann, Ausnahmen von einzelnen Bestimmungen dieser Vorschriften zuzulassen.

§ 27. Bestehende Anlagen. Diese Vorschriften finden auch auf die zur Zeit bestehenden Anlagen und Betriebe (Fabriken, Werkstätten, Verkaufsstellen, Lager) Anwendung. Zur Beseitigung der hiernach etwa bestehenden Mängel sind den Beteiligten von den Distriktspolizeibehörden, in München dem Stadtmagistrat, angemessene Fristen zu gewähren. Wenn die Anwendung einzelner Bestimmungen auf bestehende Anlagen und Betriebe mit Rücksicht auf deren Lage oder bauliche Beschaffenheit mit besonderen Schwierigkeiten oder mit unverhältnismäßigen Kosten verbunden wäre, so können die Distriktsverwaltungsbehörden von solchen Bestimmungen unter Anordnung der im Interesse der öffentlichen Sicherheit gebotenen Auflagen entbinden.

§ 28. Vorbehalt weitgehender Anordnungen. Diese Vorschriften stehen weitergehenden Anordnungen der Distriktspolizeibehörden im Wege der Verfügung für einzelne Anlagen nach Maßgabe der §§ 120a und 120d der Gewerbeordnung, insbesondere in Bezug auf die Löschvorrichtungen, nicht entgegen.

§ 29. Inkrafttreten. Der § 2 dieser Vorschriften tritt sofort in Kraft; im übrigen treten die Vorschriften am 1. Mai 1912 in Kraft.

*) Bei Vergiftung durch Brandgase ist die Anstellung von Wiederbelebungsversuchen und ihre Forsetzung bis zum Erscheinen des Arztes unerläßlich. In größeren Betrieben empfiehlt sich die Bereitstellung von Sauerstoffapparaten.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8a. G. 33097. Vorrichtung zum Entlaugen und Spülen von breitgeführten, mercerisierten Geweben mittels heißer Spülflüssigkeit im Gegenstrom. — Fr. Gebauer in Berlin. — 19. XII. 10.

12q. P. 27088. Verfahren zur Darstellung löslicher harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Fritz Pollak, Berlin. — 7. VI. 11.

29a. D. 25036. Haspel zur nachgiebigen oder streckenden Behandlung von Fäden, insbesondere Kunstfäden, — F. Albert Dinger, Berlin-Wilmersdorf. — 21. IV. 11.

29b. H. 56704. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden aus Kupferoxydammoniakzelluloselösungen; Zus. z. Anm. H. 55092. — E. de Haën, Chemische Fabrik „List", Seelze b. Hannover. — 26. I. 12.

39a. D. 24685. Maschine zum Ausschneiden von Knopfwerkstücken aus Muscheln oder ähnlichem Material. — Paul F. Dusha, Newyork. — 14. II. 11.

39a. R. 34518. Verfahren zur Herstellung von hohlen Kämmen mit massiven Zähnen aus Zelluloid. — Rheinische Gummi- und Zelluloidfabrik, Mannheim-Neckarau. — 16. XII. 11.

39b. B. 63869. Verfahren zur Herstellung für beliebige Verwendungszwecke brauchbarer plastischer Massen. — Albin Baer, Potsdam. — 18. VII. 11.

12o. B. 64945. Verfahren zur Darstellung von Dihalogenisopentan durch Chlorieren von 2-Halogen-2-methylbutan. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 27. X. 11.

22h. K. 51233. Verfahren zur Herstellung eines hartharzähnlichen Harzersatzproduktes. — Dr. Christian Knüppel, Berlin-Tempelhof. — 1. V. 12.

23a. H. 54546. Verfahren zum Entwässern von Fetten, Oelen, Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Flüssigkeiten. — Kurt Hering, Nürnberg. — 15. VI. 11.

23b. M. 44123. Verfahren zur Verarbeitung von Braunkohlenbitumen. — Montanwachsfabrik G. m. b. H., Hamburg. — 28. III. 11.

29b. Sch. 39858. Verfahren zur Herstellung von Schwammgarn durch Verarbeitung von Schwammteilen mit pflanzlichen oder tierischen Faserstoffen. — Friedr. Schuhmann, Crimmitschau i. Sa. — 12. XII. 11.

38h. C. 21392. Verfahren zur Konservierung von Holz und ähnlichen Stoffen mit Hilfe ammoniakalischer Metalllösungen. — Moritz van Cranem, Essen. — 19. XII. 11.

38k. E. 16558. Einrichtung an Maschinen zur Herstellung von durchlochten bezw. hohlen Gegenständen aus Holzspänen. — Etzold, Friedrichroda. — 16. I. 11.

75c. M. 47072. Auftragapparat für Klebstoffe, Farben, Lacke u. dgl., bestehend aus einem mit Handgriff versehenen Materialbehälter und einer aus diesem gespeisten Auftragwalze. — Eduard Felix Müller, Leipzig-Lindenau. — 19. II. 12.

12o. L. 31671. Verfahren zur Herstellung von Zellulosexanthogenat. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 24. I. 11.

29a. M. 42680. Verfahren zur Herstellung künstlicher voller oder hohler Seidenfäden aus plastischer Masse. — Rud. Mewes, Berlin. — 19. X. 10.

12o. J. 14379. Verfahren zur Herstellung von neutralen Zelluloseazetatlösungen. — Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H., Sydowsaue b. Stettin. — 13. II. 12.

57a. R. 34753. Feuerlöschvorrichtung für Kinematographen-Kabinen. — Paul Jules Ruez, Paris. — 22. I. 12.

75c. C. 20652. Verfahren zum mehrfachen Ueberziehen von Draht und ähnlichen Gegenständen, die nach dem Hindurchführen durch die Ueberzugsmasse durch eine Trockenkammer geführt werden. — Alfred Costar, Whiston bei Prescot, Darwin Bates, The Orchard, Huyton, Lancaster, u. British Insulated & Helsby Cables Limited, Prescot, Lancaster (Engl.). — 4. V. 11.

Erteilungen.

8a. 250081. Verfahren zum Imprägnieren und Wasserdichtmachen von Geweben, Garnen, Tauen, Papier, Pappe oder ähnlichem Gut aus Faserstoffen mit Paraffin, Wachs, Ceresin oder ähnlichen Körpern. — Theodor Budde, Charlottenburg. — 20. VI. 11.

8k. 250029. Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Klebstoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebemittel. — Fritz Heße, Dresden. — 15. XI. 10.

29b. 250051. Verfahren zum Rösten von Textilgut in fließendem Wasser. — Emile Feuillette, Boulogne s. Seine, Frankr. — 24. II. 11.

39a. 250115. Walze mit zickzackförmigen Längsrippen für Maschinen zum Waschen von Kautschuk und ähnlichen Stoffen. — The Crude Rubber Washing Company Limited u M. Micholl Dessau, London. — 8. XI. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von Dr. **Richard Escales** (München).

15. August 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 16

Zaponlacke.

Von Dr. Fritz Zimmer, Tempelhof-Berlin.

In den „Kunststoffen" berichtete Dr. M. Schall in zwei längeren Aufsätzen [1]) über Lacke resp. Zelluloidlacke. Die nach der Patentliteratur zusammengestellten und die Materie in erschöpfender Weise behandelnden Arbeiten beschäftigen sich hauptsächlich mit der Zusammensetzung dieser Lacke. Im folgenden Artikel ist mit Absicht die Angabe von Rezepten vermieden; es ist der Hauptwert auf den technischen Teil gelegt. Auch soll der Leser außer mit der Apparatur, welche die Fabrikation von Zaponlacken notwendig macht, auch mit den Eigenschaften dieser Lacke, ihrer Lagerung, sowie mit den Eigenschaften der notwendigen Lösungs- und Verdünnungsmittel bekannt gemacht werden.

In meinem Aufsatz „Ueber bunte Lackeffekte" [2]) habe ich zu zeigen versucht, wie enorm groß die Verwendungsmöglichkeit der sogenannten „geistigen" Lacke im Laufe der letzten Jahre geworden ist. Es gibt kaum einen Betrieb, der nicht in einem seiner Zweige gezwungen wäre, den einen oder andern feinen Industrielack zu verwenden. Es dürfte daher von allgemeinem Interesse sein, etwas über die Fabrikation dieser Lacke und deren Eigenschaften zu erfahren.

Ein näheres Eingehen auf Herstellung, Eigenschaften usw. von Spirituslacken erübrigt sich deshalb, da genaue Angaben darüber in den bekannten Lehrbüchern zur Herstellung von Spirituslacken zu finden sind. Die Harze werden mit den betreffenden Lösungsmitteln im Rührwerk oder Drehfaß gerollt und die Lösungen je nach Konzentration durch verschiedene Arten von Filtern filtriert. Diese durchaus kornfreien, transparenten Lacke werden entweder als solche verwendet oder mit Anilin- oder Körperfarben auf bunte Lacke verarbeitet. Da sie fast ausschließlich für bessere oder auch sehr empfindliche Materialien (hochpoliertes Metall, Silber etc.) verwendet werden, so versteht es sich von selbst, daß den Rohmaterialien sowohl, wie den fertigen Fabrikaten eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird.

[1]) Kunststoffe 1911 I. S. 201 und 361.
[2]) Kunststoffe 1912 II. S. 6.

Eigenschaften der Zaponlacke, sowie die der Lösungs- und Verdünnungsmittel.

Zur Herstellung farbloser Zaponlacke kommen folgende Rohmaterialien in Betracht: Kollodiumwolle, Zelluloid, Amylazetat, Amylalkohol, Spiritus, Azeton, Holzgeist, auch Essigäther, Benzin, Benzol, Essigsäure, sowie Schwefeläther u. a. mehr. Von elastisch machenden Zusätzen spielen Rizinusöl, Vaselineöl, Elemi usw. je nach Qualität des Fabrikats und nach den Anforderungen, die an dieses gestellt werden, eine nicht unwesentliche Rolle. Die Lösungsmittel sollen farblos, blank, neutral, wasserfrei und ohne besonderen Geruch sein, der die Verwendung des Lackes event. stark in Frage stellen könnte. Störende Gelbfärbung des Lackes braucht nicht nur von Verwendung gelber Lösungsmittel herzurühren, sondern liegt nicht selten daran, daß die Wolle selbst gelb gefärbt ist. Solcher Lack würde für Silbergegenstände unbrauchbar sein, da er ihnen eine störende, gelbe Nüance geben würde. — Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich in der Wolle oder in Amylpräparaten Spuren von Mineralsäuren (Salpeter- oder Schwefelsäure) befinden, welche im Lack naturgemäß einen zerstörenden Einfluß auf die betr. Metalloberfläche ausüben würden. Es ist daher unbedingt notwendig, daß die zur Zaponlackfabrikation verwendeten Rohmaterialien einer ständigen, strengen Kontrolle unterzogen werden. Verbilligende Zusätze wie Benzin, Benzol etc. haben auch meistens den Zweck, das Trocknen des Lackes zu beschleunigen, dürfen aber nur in beschränkter Quantität zugefügt werden, da sie event. Ausscheidungen, Trübungen oder Fällungen verursachen, die nur mit großer Mühe beseitigt werden und sich durch langes Absitzen kaum wieder entfernen lassen. Auch gibt ein mit zu vielen Verbilligungsmitteln behandelter Zaponlack auf Glas gegossen eine unruhige, rillige Film, was die Möglichkeit seiner Verwendung stark beeinträchtigen kann.

Die geeignetsten, wenn auch teuersten Lösungsmittel für nitrierte Wolle sind Amylpräparate. Wegen ihres gerade in letzter Zeit in unverhältnismäßiger Weise hochgestiegenen Preises hat man vielfach versucht, sie durch andere Mittel zu ersetzen. Es kann wohl mit



Recht gesagt werden, daß es bis heute einen vollwertigen Ersatz für Amylpräparate nicht gibt. Gerade sie sind es, die dem Zaponlack seine schätzenswerten Eigenschaften geben; durch ihre allmähliche Verdunstung verursachen sie eine ganz gleichmäßige Verteilung des Lackes auf dem damit behandelten Stück. Bei Untersuchung von Amylpräparaten muß darauf geachtet werden, daß sie keinen zu scharfen und strengen Geruch haben, der beim Verbrauch des Lackes die damit Arbeitenden event. stark belästigen kann. Die Gewöhnung macht dabei sehr viel und es ist jedenfalls sicher, daß die Dämpfe dieser Amylprodukte auf keinen Fall schädlich auf die Gesundheit der damit Arbeitenden einwirken, was übrigens die Praxis in einem Zeitraum von fast 30 Jahren schlagend bewiesen hat. Jedenfalls haben die in unsern Händen gewesenen Ersatzmittel für Amylazetat — sofern diese überhaupt wollelösend wirkten — kaum einen angenehmeren Geruch, sofern sie nicht im Gebrauch überhaupt stark belästigten.

Die größere oder geringere Leichtflüssigkeit eines Zaponlackes hängt außer von der Art und Menge der in ihm gelösten, festen Substanz auch vor allem von der Wahl und dem Mengenverhältnis der verwendeten Lösungsmittel ab. So sind z. B. amylalkoholische Lösungen dicker und sämiger, als sprithaltige mit gleichem Trockengehalt von derselben Qualität. Für die Verwendungsmöglichkeit eines Zaponlackes ist es von größter Wichtigkeit, den Grad seiner Viskosität zu kennen. Von besonderem Interesse ist die Berücksichtigung dieser Eigenschaft bei der Herstellung eines Tauchlackes.

Guter Zaponlack soll keine mechanischen Beimengungen (Flocken, Körnchen, Holzteile etc.) enthalten. Er soll blank und wasserklar sein, darf keine Schlierenbildung zeigen und muß sich mit der für ihn eingestellten Verdünnung ohne Trübung oder Ausscheidung in jedem Verhältnis mischen lassen. Eine zu reichliche Verwendung von Verdünnung würde das Auftreten von Regenbogenfarben im Gebrauch zur Folge haben. Von fettfreiem, hochpoliertem Messingblech muß er ohne Hauchbildung tadellos ablaufen.

Zaponlacke trocknen infolge der großen Flüchtigkeit ihrer Lösungsmittel sehr rasch; dies hat im Gebrauch den Vorteil, daß die Ueberzüge nach sehr kurzer Zeit ihre volle Härte bekommen, ohne nachzukleben. Die Lackschichten weichen auch bei höherer Temperatur nicht nach, so daß zaponierte Stücke schon nach ½-stündigem Trocknen bei 50—60° C. verpackt und verschickt werden können, ohne daß bei normaler Behandlung der Metallteile Kratzstellen etc. entstehen. Die warmgetrocknete Film setzt dem Eindringen des Fingernagels einen außerordentlichen Widerstand entgegen, wozu allerdings die Vorbedingung erfüllt sein muß, daß der Gegenstand vor dem Lackieren absolut fettfrei war. Das Zaponieren soll in staub- und zugfreien, nicht zu kaltem Raume vor sich gehen, da beim Auftreten von stärkerem Luftzug leicht eine anormale Verdunstung der verwendeten Lösungsmittel eintritt, was ein weißes Anlaufen der Stücke zur Folge hat.

Um Eindicken und Feuersgefahr zu verhüten, müssen Zaponbehälter, die außer Gebrauch sind, stets gut verschlossen gehalten werden. Als Aufbewahrungsgefäße benützt man am besten solche aus Weißblech, Steingut oder aus mit Weißblech ausgeschlagenem Holz.

Es ist möglich, durch einen äußerlich blanken Lack völlig deckende, emailleartig-weiße Ueberzüge zu erhalten, welche Erscheinung sich durch die verschiedene Verdunstungsgeschwindigkeit der verwendeten Lösungsmittel erklärt. So ist es z. B. möglich, daß eine solche Anreicherung von Benzin eintritt, so daß dieses die im Lack befindliche Nitrozellulose als undurchsichtige, opake Schicht auf dem betreffenden Gegenstand niederschlägt. Die Herstellung solcher Zaponmattlacke ohne Mattierungsmittel ist durch das D. R.-P. 161213 geschützt. Das Verfahren hat für die Praxis allerdings nur eine beschränkte Bedeutung, da die nach ihm erhaltenen matten Ueberzüge unseres Wissens nach gegen mechanische Eingriffe wenig widerstandsfähig sind.

Aber auch bei Verwendung eines einzigen Lösungsmittels kann die eben geschilderte Erscheinung auf diese Weise eintreten, daß durch rasche Verflüchtigung der Flüssigkeit sich der Trockengehalt so konzentriert, daß bei der auftretenden Verdunstungskälte der Lack nicht mehr imstande ist, die Nitrozellulose in Lösung zu halten. Daher ist auf die physikalischen Eigenschaften der zu verwendenden Lösungsmittel, wie spez. Gewicht, Verdunstungsgeschwindigkeit, Lösefähigkeit für bestimmte Rohmaterialien, Verträglichkeit der Lösungsmittel untereinander usw. ein besonderes Augenmerk zu richten. Bei der Herstellung von Lacken, die bestimmten Zwecken dienen sollen (Streich-, Tauch- oder Spritzlacke) spielt die Berücksichtigung dieser physikalischen Verhältnisse praktisch eine bedeutende Rolle.

Lagern von Zaponlacken.

Da es praktisch bisher nicht möglich war, Zaponlacke zu filtrieren und sie andrerseits für die meisten Zwecke nur absolut wasserklar und blank verwendbar sind, so ist es notwendig, sie durch längeres Lagern von mechanischen Beimengungen zu befreien. Es ist daher notwendig, Wollelösungen in gut durchwärmten Räumen aufzubewahren. Schleimige, leichte Ausscheidungen, die als weicher Flaum in der Flüssigkeit schweben, brauchen zum Absitzen naturgemäß eine bedeutend längere Zeit als dichte, schwere Suspensionen. Als Absitzgefäße werden mit Weißblech ausgeschlagene Holzreservoire oder Weißblechtrommeln verwendet, die mit gut schließenden Deckeln versehen sein müssen. Wegen der nicht unbedeutenden Feuergefährlichkeit ist beim Lagern, Umfüllen etc. dieses Materials besondere Vorsicht zu empfehlen. Das Vorhandensein freier, offener Flammen in Arbeits- oder Lagerräumen ist mit Recht von den zuständigen Behörden verboten. Diese schreiben Warmwasserheizung und elektrisches Licht in genannten Räumen vor und bestimmen, daß elektrische Schalter und Schaltvorrichtungen außerhalb dieser Räume auf Korridoren usw. angebracht werden.

Für gute Durchlüftung von Lager- und Fabrikationsräumen muß durch Anbringung einer genügenden Anzahl von Fenstern oder noch besser von Abzugsvorrichtungen mit Ventilatoren Sorge getragen werden.

Die zur Lagerung von Zaponlacken verwendeten Weißblechtrommeln müssen eine tadellose Verzinnung besitzen, da sonst durch Rostbildung Qualitätsverschlechterung und Gelbwerden des Lackes bis zur Unbrauchbarkeit eintritt.

Fabrikation von Zaponlacken.

Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Zellulose wird je nach der Dauer der Einwirkung, der Art der verwendeten Zellulose, der Stärke des Säuregemisches und endlich nach der Höhe der Reaktionstemperatur eine verschiedene Nitrierung bewirkt. Ueber den Mechanismus dieses Prozesses sind die theoretischen Ansichten bis jetzt noch sehr verschiedene. Die allgemein unter dem Namen „Kollodium" bekannte, dicke Flüssigkeit ist dem Wesen nach eine Lösung von Dinitrozellulose in Aether-Alkohol. Sie findet in der dermatologischen Praxis, mit Rizinusöl und Kanadabalsam versetzt, als „medizinischer Hautfirnis" eine vielfache Verwendung.

Zur Herstellung von Zaponlacken spielt ein Gemisch von Di-, Tri-, Tetra- und Pentanitrozellulose, von wechselnder Zusammensetzung, unter dem Sammelnamen „Kollodiumwolle" eine bedeutende Rolle. Diese wird



in angefeuchtetem Zustande als Sirup oder Paste in mit Weißblech ausgeschlagenen Holzgefäßen aufbewahrt. Das Anfeuchten geschieht am besten mit einer abgewogenen Menge von Amylazetat, die beim späteren Ansatz im Rezept berücksichtigt wird.

Das zweite zur Herstellung von Zaponlacken wichtige, feste Rohmaterial ist die kampferhaltige Nitrozellulose, das Zelluloid. Das zur Lackfabrikation verwendete Zelluloid enthält immer mechanische Verunreinigungen, wie Holzteilchen, Fasern usw., die sich nach dem Lösen zu Boden setzen. Bei Verwendung von Abfallzelluloid ist stets Vorsicht am Platz, da sich nach Behandlung mit dem Lösungsmittel nicht selten schleimige und zähe Massen zu Boden setzen, die nicht nur die Qualität des Fabrikats verschlechtern, sondern sich nur mit großer Mühe — wenn überhaupt — mechanisch entfernen lassen. Es ist daher von Wichtigkeit vor Verwendung dieses Materials eine Lösevorprobe zu machen. Die bei der mechanischen Verarbeitung des farblosen Zelluloids zu den verschiedensten Gegenständen abfallenden, größeren oder kleineren Stücke, Späne oder Mehl werden gesammelt und sorgfältig etwa in der Weise voneinander getrennt, daß das farblose (transparente) von dem undurchsichtigen (opaken) Material gesondert wird. Stark bunt gefärbtes Zelluloid wird sich zur Zaponfabrikation im allgemeinen nicht eignen; es käme allenfalls zur Fabrikation stark deckender, bunter Lacke in Betracht.

Zur technischen Herstellung von Zaponlacken im Großen werden Kollodiumwolle oder Zelluloid mit einem Teil der berechneten Menge des Lösungsmittels in einem emaillierten Eisengefäß oder besser in einem mit Weißblech ausgeschlagenen Holzfaß in rotierende Bewegung versetzt. In dem Lösegefäß geht ein Rührwerk, das für gute Durcharbeitung der festen Substanzen mit den Lösemitteln Sorge trägt. Bei Verwendung von Zelluloid ist es praktisch, dieses zunächst eine Zeitlang mit einem Teil des zu verwendenden Lösungsmittels „weichen" zu lassen, um dann erst später das Rührwerk anzulassen. Der Rest des Lösungsmittels wird erst hinzugefügt, nachdem zunächst eine dicke, aber vollständige Lösung entstanden ist. Die Zelluloidabfälle werden vor Verwendung mit Scheren oder sonstigen mechanischen Schneidewerkzeugen, soviel wie möglich, zerkleinert, um dem Lösungsmittel recht viel Fläche zu bieten.

Zur Unterstützung und Beschleunigung des Lösungsprozesses wird event. durch Dampf oder Heißwasserheizung das Gemisch auf einer Temperatur auf etwa 40° C. gehalten. Das Lösegefäß steht, um ein Abfüllen in handliche Gefäße zu erleichtern, auf einem stabilen Holzbock und ist am Boden mit einem weiten verzinnten Messinghahn versehen, der zum Ablassen dient. Der auf dem Rührwerk sitzende Deckel ist mit leicht lösbaren Klammern aufmontiert. Die Konstruktion der für diesen Zweck verwendeten Rührwerke, sowie Rührbottiche ist sehr verschieden und richtet sich unter andern nach der Menge des zu verarbeitenden Rührgutes, sowie nach dessen Konzentration.

Nach dem französischen Verfahren wird sog. schwammförmiges Zelluloid zur Fabrikation von Zaponlacken verwendet; dieses ist als Ausgangsmaterial deshalb sehr geschätzt, da sich das Lösegeschäft bedeutend vereinfacht und das ganze Verfahren infolge der Billigkeit des Rohmaterials sich im Preise viel niedriger stellt. Die „Compagnie générale de chromolitographie" (Paris) stellt aus solchem Material nach folgendem kurz skizzierten Verfahren Zaponlack her: Noch weiche, angelöste Zelluloidmasse wird im Vakuum behandelt oder auch im feuchten Zustande mit Löchern versehen und in Essigsäure, Essigäther, Schwefeläther, sowie in einem Gemisch von hochprozentigem Spiritus und Rizinusöl vorsichtig erwärmt, welcher Lösung später eine Mischung von Terpentinöl, Spiritus und Amylazetat beigemischt wird. Die Herstellung dieses Verfahrens ist in der „Farbenzeitung" 1909, XIV, genau beschrieben. Der auf diese Weise erhaltene Lack wird je nach Präparation warm oder kalt aufgetragen und soll außerordentlich haltbare Ueberzüge geben.

Die Lösungsdauer der nitrierten Wolle hängt von vielen Faktoren ab, unter andern von der Art der Nitrierung und von der Beschaffenheit und der physikalischen Natur der verwendeten Lösungsmittel. Es gibt Wollearten, die dem Löseprozeß einen großen Widerstand entgegensetzen, sich trübe lösen oder auch einen bedeutenden Rückstand hinterlassen; aber auch solche, die sich bei mechanischem Rühren ohne besondere Trübung glatt und fast blank lösen.

Das Färben transparenter Zaponlacke geschieht durch Pflanzen- oder auch Anilinfarbstoffe einfach in der Weise, daß der trockene Farbstoff mit dem Lack gerührt oder eine konzentrierte Lösung davon diesem unter Umschütteln zugesetzt wird. Die Anilinfarbstoffe, die bekanntlich von außerordentlicher Färbekraft sind, lösen sich in bestimmten, ausprobierten Qualitäten, meistens rasch und bequem in dem Lack oder Lösungsmittel. Bei der Herstellung von Mischfarben durch Kombination zweier oder mehrerer farbiger Lacke miteinander ist durch einen Vorversuch zu konstatieren, daß keine gegenseitige Ausscheidung oder Fällung der Anilinfarbstoffe untereinander stattfindet, was nicht selten stattfindet und sich häufig erst nach Verlauf einiger Zeit einstellt.

Je nach Verwendungszweck spielt die Licht- und Wärmeechtheit der zu verwendenden Anilinfarben eine nicht unwesentliche Rolle z. B. bei der Herstellung von Goldlacken für Metalle oder von Glühlampenlacken. Die Lösungen von Teerfarbstoffen in irgendwelchen Lösungsmitteln werden am einfachsten durch Papier filtriert; die farbigen, transparenten Zaponlacke werden nach längerem oder kürzerem Stehen von dem Farbrückstand abgegossen, ein Aufguß auf Glas muß eine kornfreie, durchsichtige Film geben.

Durch inniges Verreiben von Erdfarben mit farblosen Zaponlacken, denen elastisch machende Mittel und auch Harzlösungen zugesetzt sind, mit Deckfarben auf Farbreibmühlen werden bunte Zapondecklacke erhalten. Der Zusatz von Harzlösungen etc. richtet sich nach der Qualität und den sonstigen Eigenschaften des herzustellenden Lackes. Je nachdem ein Ueberschuß von Grundlack oder Deckfarbe vorherrscht, wird ein glänzender (Emaillack) oder matter oder ganz stumpfer Decklack erhalten (Patinafarben usw.) Die Qualität der verwendeten trocknen Deckfarbe spielt für die Feinheit des herzustellenden Lackes eine bedeutende Rolle. Nicht fein gemahlene, ordinäre Farbpulver lassen sich auf den Mühlen nicht kornfrei mahlen und geben einen schlecht deckenden, unverbundenen Lack; ein absolut kornfreier oder gar glänzender Lack (Glanzemaille) läßt sich mit solchen Materialien überhaupt nicht erzielen.

Da Weiß für Zapondecklacke eine besonders wichtige Farbe ist, so sei darauf aufmerksam gemacht, daß Zinkweiß und Bleiweiß für genannten Zweck unbrauchbar sind, da beide dazu neigen, spez. bei Gegenwart von Spiritus oder Harzen, einzudicken. Lithopone in der geeigneten, ausprobierten Qualität verwendet, gibt in der Regel durchaus brauchbare Resultate. Die übrigen verwendeten Farbpulver sind im allgemeinen dieselben, wie sie zur Herstellung von Spiritusdecklacken benutzt werden.

Die zu verwendende Menge Farbpulver wird zunächst mit einem Teil des berechneten farblosen Lackes auf der Farbmühle vermahlen, während der Rest zum Ausspülen des Trichters und der Mahlscheiben später nachgegossen wird. Die event. mehrfach durch die



Mühle geschickten, bunten Zapondecklacke werden später mit weichem Borstenpinsel durch ein feines Gazesieb gedrückt. Diese Manipulation verfolgt nicht nur den Zweck einer Art Filtration, indem die nicht ganz fein vermahlenen Körner zurückgehalten werden, sondern sie hat auch noch zur Folge, daß zwischen Grundlack und Erdfarbe eine abermalige, innige Verbindung erzielt wird. Die letzten auf dem Sieb zurückbleibenden Anteile werden vielleicht mit neuen Lackmengen vermahlen oder wenn ihr Aufguß eine zu körnige, rauhe Oberfläche zeigt, gänzlich entfernt.

Einen Anhalt für die Qualität eines Zapondecklackes gibt sein Aufguß auf sauber entfettetem Weißblech. Der bei ca. 50° C. etwa eine halbe Stunde getrocknete Ueberzug soll durchaus kornfrei sein und sich nach dem Erkalten des Bleches mit dem Fingernagel kaum entfernen lassen.

In dem Rahmen eines Aufsatzes konnte das ziemlich weit ausgedehnte Thema „Zaponlacke" naturgemäß nur in Kürze behandelt werden. Leser, die sich für genannte Materie näher interessieren, seien auf das demnächst in II. Auflage erscheinende „Handbuch der Lack- und Firnisindustrie"[1]) aufmerksam gemacht.

[1]) Dr. ing. Franz Seeligmann und Dir. Emil Zieke unter Mitarbeit von Dr. Eugen Sachsel und Dr. Fritz Zimmer. Berlin 1910. Union Deutsche Verlagsgesellschaft. Zweigniederlassung Berlin.

Die Herstellung und Polymerisation von Butadien, Isopren und ihrer Homologen.

Von W. H. Perkin.[1])

Deutsch bearbeitet von E. Kindscher, Berlin-Lichterfelde.

Im Jahre 1860 gelang es Greville Williams[2]) durch die trockene Destillation des Kautschuks Isopren in ziemlich reinem Zustande zu erhalten, und er beobachtete auch als erster die Umwandlung dieses Kohlenwasserstoffs in einen kautschukähnlichen Körper. Beim ruhigen Stehen wurde das Isopren zähe und erhielt bleichende Eigenschaften; diese Erscheinungen schrieb Williams einer Ozonisierung zu. Bei der Destillation des in dieser Weise verwandelten Isoprens ging zunächst die unveränderte Verbindnng über, während sich die im Destillationsgefäß zurückbleibende Flüssigkeit unter gleichzeitiger Erhöhung des Siedepunktes verdickte, bis sich nach dem plötzlichen Eintreten einer Reaktion ein stechender Geruch bemerkbar machte. Gleichzeitig verfestigte sich die Masse und stellte dann einen weißen, undurchsichtigen, schwammigen Körper dar, der etwas klebrig war. Wurde dieses Produkt der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so wurde es besonders unter dem Einfluß von Wärme allmählich vollkommen durchsichtig und zeigte dann beim Verbrennen den charakteristischen Geruch des brennenden Kautschuks. Williams stand diese Substanz, die er für ein Oxyd hielt, nicht in genügender Menge und Reinheit zur Verfügung, als daß er die wahre Natur derselben einwandfrei hätte feststellen können, es geht aber aus seinen Worten deutlich hervor, daß er sowohl den Kautschuk als auch die Guttapercha als Polymere des Isoprens ansah. Eine ähnliche Beobachtung scheint einem Patent von Heinemann[4]) zugrunde zu liegen, nach welchem das Isopren mit Sauerstoff oder Ozon behandelt und dann erhitzt wird, bis das Reaktionsprodukt zähe wird. — 1875 kam G. Bouchardat[5]) gleichfalls zu dem Schlusse, daß sowohl die bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhaltenen Substanzen wie Diisopren $C_{10}H_{16}$; $C_{15}H_{24}$ etc., als auch der Kautschuk selbst Polymere des Isopren seien. Auch stellte er fest, daß sich das Isopren beim Erhitzen im geschlossenen Rohre in eine Mischung dieser Polymerisationsprodukte verwandelte und daneben das sogenannte Kolophen entstand, eine Substanz, die sicherlich eine beträchtliche Menge Kautschuk enthielt. 1879 wies Bouchardat[6]) auf die Aehnlichkeit hin, die zwischen Terpentin und Diisopren besteht und stellte im gleichen Jahre das Einwirkungsprodukt von Chlorwasserstoff auf Isopren her, indem er das letztere mit konzentrierter Salzsäure schüttelte bis Reaktion eintrat. Diese machte sich durch eine Temperaturerhöhung bemerkbar. Bei der Destillation der entstandenen Substanz verblieb im Kolben ein fester Stoff, der nach Bouchardat „die Elastizität und andere Eigenschaften des Kautschuks besitzt. Er ist in Alkohol unlöslich, quillt in Aether und löst sich in Schwefelkohlenstoff wie Kautschuk." Durch die trockene Destillation dieses Produktes gelangte er zu denselben flüchtigen Kohlenwasserstoffen, die der Kautschuk unter den gleichen Bedingungen liefert. Aus den Destillationsprodukten isolierte er den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der mit Chlorwasserstoff eine Verbindung $C_{10}H_{16} . 2\,HCl$ gab. Diese besaß den gleichen Schmelzpunkt (46° C.) als das Einwirkungsprodukt von Chlorwasserstoff auf Kautschuk. Alle jene Eigenschaften wiesen darauf hin, daß das von ihm erhaltene Polymere des Isoprens mit Kautschuk identisch war. Der entstandene Kautschuk macht $^1/_6$ des angewendeten Isoprens aus; es war jedoch schwer, die letzten Spuren Chlor zu entfernen.

1881 stellte Hofmann[1]) zuerst Polymerisation des Piperylen, eines Homologen des Isopren, fest. Er schrieb dieser Verbindung die Konstitution $CH_2 = CH . CH_2 . CH = CH_2$ zu, während Thiele 1901 zeigen konnte, daß es sich um ein Methylbutadien der Formel $CH_3 . CH = CH . CH = CH_2$ handelt. Hofmann bemerkte, daß das Piperylen bei der Destillation Neigung zu Polymerisation besaß. Aehnliche Erscheinungen nahm Schotten[2]) 1882 bei der Herstellung des gleichen Kohlenwasserstoffs wahr.

In seiner Arbeit über das Isopren schrieb Tilden[3]) im Jahre 1882: „Es zeigt zwei Eigenschaften, die es von den Terpenen unterscheidet, 1. die eigentümlichen explosionsartigen Eigenschaften der weißen sirupösen Substanz, die bei seiner Oxydation durch Luft entsteht und 2. die Umwandlung in Kautschuk, die in Gegenwart von chemischen Agentien wie starker wässeriger Salzsäure oder Nitrosylchlorid erfolgt. Diese Eigenschaften erwecken praktisches Interesse, da mit Hilfe des Isoprens eine Synthese des Kautschuks verwirklicht werden könnte, falls es gelänge, für diesen Kohlenwasserstoff andere zugängliche Quellen zu finden." 1884 veröffentlichte der gleiche Forscher[4]) eine Arbeit über den pyrogenen Zerfall des Terpentins; er stellte fest, daß Isopren eines der Zerfallprodukte des Terpen-

[1]) Vortrag gehalten vor der Society of Chemical Industry am 17. Juni 1912; nach Journ. of Soc. Chem. Ind. **31**, S. 616—624 (1912).
[2]) Phil. Trans 1860, S. 225; Proc. Roy Soc. **10**, S. 516.
[3]) Phil. Trans 1860, S. 254; Proc. Roy Soc. **10**, S. 518.
[4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1911, S. 909.
[5]) Bull. Soc. Chim. **24**, S. 108 und C. v. **80**, S. 1446.
[6]) C. v. **89**, S. 361 und 1117.

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **14**, S. 665.
[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **15**, S. 425.
[3]) Chem. News **46**, S. 120.
[4]) Journ. Chem. Soc. **45**, S. 411.

tins ist und auch in Kautschuk umgewandelt werden kann. Ferner bestätigte er die Beobachtungen Bouchardats, daß konzentrierte Salzsäure einen Teil des Isoprens in Kautschuk überführt. Schneller schien diese Umwandlung bei dem öligen Polymeren zu erfolgen, das aus Isopren durch den Einfluß von Wärme entsteht. Er wies auch darauf hin, daß sich die Analogen des Isoprens C_4H_6, C_6H_{10}, C_7H_{12} etc. genau wie dieses selbst zu einer Reihe von Terpenen polymerisieren müßten.

Das ölige Polymere, das Tilden durch Erhitzen des Isoprens erhalten hatte, wurde später von Lilley auf dem gleichen Wege dargestellt. Er gab dieser Verbindung den Namen „Mesopren" und führt sie durch Behandlung mit Säuren und anderen Agentien in Kautschuk über. 1887 beobachtete Wallach[1]) eine Polymerisation des Isoprens unter dem Einfluß von Licht und 1892 fand Couturier[2]) ein neues Glied der Kautschukreihe, das aus Diisopropenyl (Dipropylen) $CH_2 = C(CH_3).C(CH_3) = CH_2$ durch Wärme leicht entsteht. Er prüfte aber das entstandene „Harz" wenig eingehend und begnügte sich mit der Feststellung, daß es sich bezüglich seiner Löslichkeit in Aether, Chloroform und Essigsäure ähnlich frischgefälltem Kautschuk verhält. Zu erwähnen ist ferner, daß 1890 Mariutza[3]) durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Dimethylisopropenylkarbinol $C(CH_3)_2OH.C(CH_3) = CH_2$ ein öliges Polymeres des Diisopropenyl erhielt.

Am 18. Mai 1892 hielt Tilden vor der Birmingham Philosophical Society einen Vortrag, in welchem er von Isoprenproben, die er früher hergestellt hatte, folgendes sagte: „Ich war überrascht, nach mehreren Wochen den Inhalt von Flaschen, der aus von Terpentin gewonnenem Isopren bestand, dem Aussehen nach vollständig verändert zu finden. An Stelle der klaren, farblosen Flüssigkeit enthielten sie einen dicken Sirup, in dem feste Massen von gelber Farbe herumschwammen. Die Untersuchung ergab, daß es sich um Kautschuk handelte, der gleich dem natürlichen aus zwei Stoffen zu bestehen schien, von denen der eine in Benzin und Schwefelkohlenstoff leichter löslich war als der andere. Eine Lösung dieses künstlichen Kautschuks hinterläßt beim Verdunsten einen Rückstand, der in allen Eigenschaften gleich behandeltem Parakautschuk ähnelt. Mit Schwefel vereinigt liefert das künstliche Produkt in gleicher Weise wie natürlicher Kautschuk einen zähen elastischen Stoff." 1894 bestätigte Weber[5]) in einem Vortrage die Angaben Tildens.

1899 erhielt Kondakow[6]) durch Behandlung von Pinakonbromid mit alkoholischer Kalilauge Dipropylen und identifizierte es mit Couturiers Diisopropenyl.

$CH_3.C(CH_3)Br.C(CH_3)Br.CH_3 \rightarrow CH_2 = C(CH_3).C(CH_3) = CH_2 + 2HBr$. Gleich Tilden wies auch er darauf hin, daß die anderen Glieder der Divinylreihe ähnliche Polymerisationserscheinungen zeigen müßten, wie das Isopren. Im gleichen Jahre beobachtete auch Mokiewsky[7]) schnelle Verharzung des reinen aus dem Dibromid hergestellten Isoprens. 1900 unterzog Kondakow[8]) die Wirkung von alkoholischer Kalilauge auf Diisopropenyl einer eingehenden Untersuchung und stellte fest: „daß durch fünfstündiges Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffs mit alkoholischer Kalilauge (1 KOH auf 3 Alkohole) auf 150° C. ein Teil desselben polymerisiert wird, während der Rest unverändert bleibt." Das Polymerisationsprodukt ähnelte in seinen Eigenschaften dem Kautschuk oder Polymeren des Styrol. Es besaß lederartige Beschaffenheit, war elastisch und von weißer Farbe; es war löslich in Kohlenwasserstoffen, Aether und Alkohol, dagegen unlöslich in Wasser. 1901 veröffentlichte Kondakow[1]) Einzelheiten über die Polymerisation von Diisopropenyl beim Stehen im Lichte. Das dabei entstandene Produkt besaß ebenfalls große Aehnlichkeit mit Kautschuk, war dagegen in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und quoll in Benzin nur auf. Dies veranlaßte Kondakow diese Substanz als ein höheres Polymerisationsprodukt zu betrachten. Im gleichen Jahre zeigte Thiele[2]), daß sich aus Piperylen beim Stehen eine kleine Menge eines kautschukähnlichen Polymeren bildet. Aehnliche Beobachtungen wurden um dieselbe Zeit von Harries[3]) am Dihydrotoluen, von Klages[4]) am Phenylbutadien, von Kronstein[5]) am Cyklopentadien und von Willstätter[6]) am Brombutadien und Cyklooktadien gemacht. Auch andere Forscher stellten gleiche Erscheinungen an den verschiedensten Verbindungen fest, die alle die konjugierte Lückenbindung $C = C.C = C$ enthielten. Wenn nun auch die entstandenen Polymerisationsprodukte meist unvollständig untersucht wurden, so ist doch ersichtlich, daß sie in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel dem Kautschuk ähneln. 1906 endlich legte Tilden seine Proben künstlichen Kautschuks der British Association zu York vor, die er durch spontane Polymerisation des Isoprens erhalten hatte.

Die bis zu dieser Zeit vorliegenden Erfahrungen lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Es war bekannt, daß die meisten Verbindungen, die eine konjugierte Doppelbindung $>C=C-C=C<$ enthalten, Neigung zur Polymerisation zeigen. Diese erfolgte in einigen Fällen schnell, in anderen schwierig. Die Polymerisationsprodukte stellten teils zähe undefinierte Substanzen, teils wohl definierten Kautschuk oder harte Harze dar. Ihre Eigenschaften wechselten etwas mit der Polymerisationsmethode und dem Molekulargewicht der ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Die Methoden bestanden einerseits in der spontanen Polymerisation, andererseits in der Polymerisation unter der Einwirkung von Hitze, Sonnenlicht oder von chemischen Agentien, wie Säuren oder Alkalien.[7])

Die bekannte Preissteigung des Kautschuks, die vor 4 oder 5 Jahren eintrat, lenkte die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf die synthetische Herstellung dieses Produktes und die Patentliteratur von 1907 an gibt die besten Aufschlüsse über die gewaltige Arbeit, die seit jener Zeit verrichtet worden ist.

[1]) Annalen **238**, S. 88.
[2]) Ann. Chim. Phys. **26**, S. 485.
[3]) Journ. Chem. Soc. Abs. S. 728.
[4]) Chem. News **65**, S. 265.
[5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **13**, S. 11.
[6]) Journ. Prakt. Chem. (2) **59**, S. 299.
[7]) Journ. Russ. Chem. Soc. **30**, S. 885.
[8]) Journ. Prakt. Chem. **62**, S. 175.

[1]) Journ. Prakt. Chem. **64**, S. 109.
[2]) Annalen **319**, S. 226.
[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **34**, S. 303.
[4]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, S. 2650 und **37**, S. 2310.
[5]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **35**, S. 4151.
[6]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**, S. 1975 u. **40**, S. 957 u. 3994.
[7]) Zu vorstehenden Ausführungen bemerkt Dr. Fritz Frank in einem Aufsatz: „Ueber synthetischen Kautschuk" (in der Zeitschrift „Der Tropenpflanzer", Aug. 1912) folgendes: „Alle diese Arbeiten hatten aber nur rein wissenschaftliche Bedeutung und keinem der vorstehend genannten Forscher (und anderer, hier nicht genannten) ist es gelungen, aus Isopren und seinen Homologen eine wirkliche Kautschuksubstanz zu erhalten. Infolgedessen erklärte Tilden, der geniale englische Forscher, noch gelegentlich der ersten internationalen Kautschukausstellung in London 1908, daß es endgültig aufgegeben werden müsse, auf diesem Wege zum Kautschuk zu kommen. Man mußte seinen damaligen Ausführungen recht geben, denn die beiden zu Anfang geschilderten Beobachtungen von ihm selbst und Williams waren von keinem einzigen Forscher und durch keinen einzigen der wiederholten Versuche wieder nachzubilden gewesen. Auch Kondakow, welcher jetzt angibt, zuerst nach Tilden wirklich wieder Kautschuk aus Butadien-Kohlenwasserstoffen gemacht zu haben, hat tatsächlich nicht ein kautschukartiges Produkt dargestellt. Nach den Beschreibungen über die von ihm erhaltenen Präparate waren dieselben entweder noch auf einer zu niedrigen Polymerisationsstufe oder aber sein eigenes Produkt war schon über die richtige Kautschukstufe hinweg zu einem großen Molekül vereinigt; sein erstes Produkt war daher noch in Alkohol löslich und sein besonders verfestigtes Material in den Kautschuklösungsmitteln (Benzin, Benzol usw.) nicht mehr löslich." D. Red.

Im Oktober 1908 wurde von A. Heinemann[1]) ein Verfahren zum Patent angemeldet, nach dem die Polymerisation des Isoprens durch Erhitzen im geschlossenen Rohre allein oder bei Gegenwart von Säuren, Alkalien oder indifferenten Katalysatoren bewirkt wird. Die Temperatur wird vorteilhaft 3 Tage lang auf 100—150° C. gehalten. Höhere oder niedrigere Temperaturen verlängern oder verkürzen den Polymerisationsprozeß. Es wird eine kautschukähnliche Masse erhalten.[2]) Kurze Zeit danach erwirkten die Elberfelder Farbenfabriken das englische Patent 17 734/10 vom September 1911 und das französische Patent 419 316, welche die ersten Glieder einer langen Reihe von Patenten bilden. Alle diese hatten die Polymerisation des Isopren oder seiner Homologen in der Hitze zum Gegenstand. Am 14. Dezember 1909 ließ sich G. Lilley[3]) ein Verfahren schützen, nach welchem durch Erhitzen von Isopren ein öliges Polymeres das Mesopren gebildet wird, das dann durch Säuren eine Weiterbehandlung erfährt. 1910 fand C. Harries, daß Natrium auf Butadien oder Divinyl, Isopren oder seine Homologen polymerisierend wirkt; dieses Verfahren wurde 1911 von den Elberfelder Farbenfabriken zum Patent angemeldet. Im Juli 1910 hatte aber bereits F. Matthews auf Anraten Ch. Weizmanns Isopren mit Natrium im geschlossenen Rohre aufbewahrt und fand im August, daß der Inhalt der Röhre fester geworden war und eine ziemlich gute Kautschukqualität darstellte. Im September enthielt die Röhre festen bernsteinfarbigen Kautschuk. Diese Beobachtung wurde am 25. Oktober 1910 zum Patent angemeldet. Der Wert dieser Methode liegt darin, daß die Polymerisation fast quantitativ verläuft und daß keine Nebenreaktionen auftreten; sie kann sowohl in der Kälte als in mäßiger Wärme vorgenommen werden und ist durch diese Vorzüge allen anderen bisher vorgeschlagenen Verfahren weit überlegen. Im Laufe der Untersuchungen, die von einer Vereinigung von Chemikern und Bakteriologen vorgenommen wurden, die E. H. Strange im Jahre 1908 ins Leben gerufen hatte, stellte es sich heraus, daß durch dieses Natrium-Polymerisationsverfahren Butadien (Divinyl oder Erythren), Isopren, Diisopropenyl und andere ähnliche Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen praktisch quantitativ in Kautschuk guter Qualität umgewandelt werden können.

Die Konstitution des Isopren $CH_2 = C(CH_3) \cdot CH = CH_2$ wurde zuerst von Tilden ermittelt und später von Gadziatsky und Kondakow bestätigt. Fast gleichzeitig glückte auch Ipatiew[1]) und Euler[2]) der Konstitutionsbeweis auf verschiedenen unabhängigen Wegen. Nachdem nun die Formel des Isoprens feststand, konnte an eine Synthese dieser Verbindung und ihrer Homologen gedacht werden. Die ersten Herstellungsverfahren von Hofmann (1881), Ciamician (1885 bis 1886) und Magnaghi, sowie das von Euler waren viel zu kompliziert und lieferten bei hohem Aufwande nur sehr geringe Mengen dieser Kohlenwasserstoffe. Unterzieht man die vorliegende Frage einer eingehenden Betrachtung, so kommt man zu dem Schlusse, daß der geeignetste Weg zur Erzielung eines wohlfeilen Isopren der Abbau von Kohlenwasserstoffen ist. Dieser Weg wurde ja auch bereits von Tilden in seiner Arbeit über den pyrogenen Zerfall des Terpentin betreten und ebenso konnten Armstrong, Miller, Prunier und andere die Gegenwart von Erythren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den Spaltprodukten des Leichtpetroleums nachweisen.

Obgleich nun im Laufe der Zeit der Abbau des Terpentins viele Verbesserungen erfahren hat, entschloß sich die bereits erwähnte Vereinigung von Chemikern und Bakteriologen dennoch nach vielen Versuchen von diesem Rohmaterial abzugehen. Erstens sind die Erträge an Isopren, die so erhalten werden, zu gering, und es besteht auch bisher keine Aussicht sie wesentlich zu verbessern und ferner ist es schwierig, die beim Zerfall des Terpentins auftretenden zahlreichen Nebenprodukte vom Isopren und dem daraus hergestellten Kautschuk zu trennen. Das Wesentlichste ist aber der beschränkte Vorrat an Terpentin und die damit zusammenhängenden starken Preisschwankungen, denen es unterworfen ist. Die Folge davon ist, daß dieses Rohmaterial ein großes Spekulationsobjekt von Aufkäufergemeinschaften darstellt, welche die Gelegenheit sicher nicht unbenutzt vorübergehen lassen würden, wenn die Nachfrage durch die Fabrikation des künstlichen Kautschuks rasch anstiege. Der Import Englands an amerikanischem Terpentin betrug während der letzten 5 Jahre 29000 Tons pro Jahr und der Preis schwankte von ca. Mk. 700 bis ca. Mk. 1400 pro Tonne. Da also aus den angeführten Gründen vom Terpentin abgegangen werden mußte, so war man gezwungen, sich nach anderen organischen Stoffen umzusehen, die die aufgezählten Nachteile nicht besaßen und von denen anzunehmen war, daß ihr Preis in der Zukunft nicht zu viel in die Höhe ging. Es war ja wahrscheinlich, daß der Kautschuk

[1]) Deutsch. Pat. H. 44823, Engl. Pat. 21772/07.

[2]) Hiezu teilt Dr. Fritz Hofmann-Elberfeld der „Gummizeitung" folgendes mit: „Obgleich zu den Ausführungen Perkins mancherlei zu sagen wäre, möchte ich mich nur auf eine einfache, sachliche Richtigstellung beschränken. Die Heinemannsche Anmeldung H. 44823 ist im Mai 1912 vom Deutschen Patentamt definitiv zurückgewiesen worden. Sie enthält zwar die von Perkin zitierten Sätze, jedoch waren diese Angaben in der ursprünglichen deutschen Anmeldung vom Oktober 1908 überhaupt nicht enthalten, ebensowenig wie sie in Heinemanns englischem Patent 21772/07 und in Heinemanns französischem Patent 394795 zu finden sind. In die deutsche Anmeldung H. 44823 ist der von Perkin angeführte Passus (betr. Polymerisation durch Erhitzen) erst nachträglich am 14. Dezember 1910 hineingesetzt worden, also zu einer Zeit, wo bereits durch den bekannten Wiener Vertrag von Harries (12. März 1910) und durch die französ. Anmeldung der Bad. Anilin- und Sodafabrik (veröffentlicht am 8. Novemb. 1910) die Wärmepolymerisation allgemein bekannt gegeben war. Das grundlegende Patent der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer Co., Elberfeld, das zum ersten Male die Wärmepolymerisation beschreibt und schützt, wurde beim Kaiserlichen Patentamt schon am 11. September 1909 eingereicht." — Frank (l. c.) bemerkt folgendes: „Der deutsche Gelehrte Harries in Kiel hat zuerst eine sehr wahrscheinliche Aufklärung über die Formel des wirklichen Kautschuks geben können; er charakterisierte den Grundkohlenwasserstoff als Dimethylcyclooktadiën (Verbindung aus zwei Isopren-Formelbildern). Nach seinen Arbeiten mußte es demnach als höchst wahrscheinlich gelten, daß es doch gelingen würde, aus dem Isopren (oder gleichartigen Kohlenwasserstoffen) Kautschuk aufzubauen. Während Harries noch mit seinen Arbeiten beschäftigt war, hatte sich eine der führenden chemischen Fabriken, die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. mit dieser Frage beschäftigt; man war auch hier davon ausgegangen, daß die Angelegenheit eine rein wissenschaftliche Basis haben müsse und hatte zunächst chemisch reines Isopren auf synthetischem Wege dargestellt. Hofmann hat, zusammen mit Coutelle, in der genannten Fabrik diese Frage gelöst; er verwandte ein relativ geringwertiges Produkt aus der Steinkohlentheer-Destillation, das p-Kresol, als Ausgangsmaterial und führte es auf einem komplizierten Wege in das labile Isopren über; aus letzterem konnte er dann — nach außerordentlich viel negativ verlaufenen Versuchen — tatsächlich ein Kautschukprodukt erhalten, welches er 1909 einer unserer führenden Kautschukwaren-Fabriken vorlegte und das dorten zu Kautschukwaren verarbeitet wurde. Dieser erste künstliche Kautschuk, welcher fabrikmäßig hergestellt worden ist, wurde dadurch aus dem Isopren gemacht, daß man letzteres längere Zeit hindurch in verschlossenen Rohren dem Licht und später dem Licht und der Wärme aussetzte. Das so erhaltene Produkt verhielt sich nicht nur bei der Verarbeitung wie Kautschuk, sondern es war auch wissenschaftlich als Kautschuk zuverlässig erkennbar. — Dieses Verfahren ist patentiert und es ist der Ausgangspunkt für eine jetzt schon außerordentlich große Zahl von Patentanmeldungen und erteilten Patenten in aller Herren Länder geworden; die von hier erfolgten publizierten Anmeldungen und Erteilungen von Schutzrechten haben annähernd die Zahl von 130 erreicht."

[3]) Engl. Pat. 29277, 1909.

[1]) Journ. Prakt. Chem. 1897, 55.

[2]) Journ. Prakt. Chem. 1898 57, S. 131, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 30, S. 1989 (1898).

beim Erscheinen des synthetischen Produktes rasch auf ca. Mk. 2,50 – 3 für das englische Pfund sinken würde, ein Preis, der den Wildkautschuk zwar ausschalten würde, den Plantagen aber großen Gewinn brächte. Da es nun ferner möglich war, daß die Plantagen dadurch in die Lage kämen, den Kautschuk zum Preise von etwa 1 Mk. bis 1.50 auf den Markt zu werfen, so mußte man darauf bedacht sein, einer derartigen Konkurrenz begegnen zu können. Es wäre also nutzlos gewesen, ein Rohmaterial ins Auge zu fassen, das es nicht gestattete, den synthetischen Kautschuk zu ca. Mk. 1.— oder noch weniger herzustellen. Die einzigen Naturprodukte aber, die diese Bedingungen erfüllen, sind Holz, Stärke oder Zucker, Petroleum und Kohle.

Aus Holz läßt sich Azeton gewinnen und dieses kann mittels bekannter Methoden in Diisopropenyl übergeführt werden; die Ausbeuten sind jedoch wie beim Terpentin beschränkt. Aus Kohle lassen sich in beinahe unbegrenzter Menge Benzolkohlenwasserstoffe gewinnen, aber es besteht wenig Wahrscheinlichkeit, daß sich ein zufriedenstellendes Verfahren finden läßt, um Isopren und analoge Kohlenwasserstoffe aus diesem Material oder anderen Destillationsprodukten der Kohle herzustellen. Leichtpetroleum verspricht mehr Erfolg, da auch sein Vorrat beinahe unbegrenzt ist. Wir führten eine große Anzahl von Versuchen zur Halogenisierung von Pentanen und Isopentanen und nachfolgender Abspaltung von Halogenwasserstoffen aus und gelangten zu Resultaten, die denen, die mit höheren Alkoholen erhalten wurden, sehr ähnlich sind. Diese sollen im folgenden ausführlich durchgesprochen werden. Stärkehaltige Materialien endlich können aus Mais oder Kartoffeln zum Preise von ca. 4 Pfennige pro engl. Pfund verwendet werden. Dies veranlaßte uns die Gärungsprozesse, die auf Stärke oder Zucker Anwendung finden können, näher ins Auge zu fassen und so kam es auch, daß unsere ersten Versuche mit Milchsäure $CH_3CHOH.COOH$ angestellt wurden, da diese durch Gärung für weniger als ca. 12 Pfennig pro Pfund erhältlich ist.

Die Milchsäure wurde in α Brompropionester durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und darauffolgende Esterifizierung übergeführt. Das erhaltene Produkt ließ man dann bei Gegenwart von Zink mit Azeton reagieren und gelangte so zum β-Hydro-αββ Trimethylpropionsäureester $(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3).COO$ Est. Von diesem wurde durch Wasserabspaltung αββ-Trimethylacrylsäure $(CH_3)_2C=C(CH_3).COO$ Est. hergestellt. Nach Verseifung dieses Esters und nachfolgender Einwirkung von Brom wurde αβ-Dibrom-αββ-Trimethylpropionsäure $(CH_3)_2CBr.C.Br(CH_3)COOH$ gewonnen, die durch Behandlung mit bromwasserstoffabspaltenden Mitteln wie Pyridin und durch Abspaltung von Kohlensäure Bromamylen $(CH_3)_2C=CBrCH_3$ lieferte. Diese Verbindung wurde dann durch Ueberleiten über erhitzten Natronkalk in ein Gemisch von Dimethylallen $(CH_3)_2C=C=CH_2$ und Isopren $CH_2=C(CH_3).CH=CH_2$ übergeführt. Isopren entsteht dabei durch intramolekulare Umlagerung in nicht unbeträchtlichem Betrage. Es ist aber sehr zweifelhaft, ob ein derartig komplizierter Prozeß jemals technische Bedeutung bekommen kann. Die Milchsäure hat eben nicht die genügende Anzahl Kohlenstoffatome, die zur direkten Bildung von Verbindungen mit konjugiertem Lückensystem führen könnten, und das Einfügen von Kohlenstoffatomen in Verbindungen erfordert für die Synthese fast immer einen umständlichen Prozeß.

Wir wendeten uns aus diesem Grunde den höheren Alkoholen zu, wie sie im Fuselöl vorkommen, die 4 und mehr Kohlenstoffatome enthalten und daher zur Umwandlung in Kohlenwasserstoffe der gewünschten Art geeignet erscheinen. Es gelang uns endlich Isopren schnell und reichlich aus Isoamylalkohol herzustellen. Der Amylalkohol wurde aus Handelsfuselöl durch Fraktionieren gewonnen, indem der bei 128—131° übergehende Teil gesammelt wurde. Wir konnten die Literaturangaben bestätigen, daß diese Fraktion aus einer Mischung von annähernd 87% Isoamylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$ und 13% aktiven Amylalkohol $CH_3.CH_2.CH(CH_3).CH_2OH$ besteht. Die Ueberführung dieser Alkohole in die Chloride erfolgte durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in der Hitze. Das Halogenid wurde mit dem Wasser und unverändertem Alkohol überdestilliert, vom Wasser getrennt und dann durch sorgfältige fraktionierte Destillation frei von Alkohol erhalten. Die für die folgenden Versuche verwendete Fraktion destillierte bei 97—101° C. — Der nächste Schritt galt der Ueberführung des Isoamylchlorid in ein Dichlorid. Beim Durchleiten von Chlor durch kochende Isoamylchlorid entstanden größere Mengen höherer Chloride. Es gelang endlich, diese Schwierigkeit mit einem von Pim konstruiertem Apparate[1]) zu überwinden. Diese Apparatur leistete bei allen Arbeiten gute Dienste, bei denen es nötig war, die Einwirkung des Chlor oder Brom zu begrenzen. So wurde dann das Isopropyläthylendichlorid $(CH_3)_2.CH.CHCl.CH_2Cl$ (S.P 142 C°), das Dimethyltrimethylendichlorid $(CH_3)_2C.Cl.CH_2.CH_2Cl$ (S.P 152—155° C.) und das β-Methyltetramethylendichlorid $CH_2Cl.CH(CH_3).CH_2.CH_2Cl$ (S.P. 170—172° C.) erhalten.

Die Konstitution des bei 142° C. siedenden Dichlorids ergab sich aus der Bildung des Isopropylacetylen, das bei der Erhitzung mit Natronkalk gebildet wurde. Nebenbei entsteht zweifellos durch intramolekulare Umlagerung etwas Isopren. Das Isopropylacetylen wurde durch Behandlung mit Quecksilberbromid in üblicher Weise identifiziert, wobei Isopropylmethylketon erhalten wurde. Das bei 152—155° C. siedende Dichlorid entsteht unter den angegebenen Chlorierungsbedingungen als Hauptprodukt. Daß es sich um ein 1—3 Dichlorid handelt, ergibt sich sowohl aus dem Siedepunkt als auch aus der Tatsache, daß es beim Ueberleiten über erhitzten Natronkalk fast quantitativ Isopren liefert. Ebenso läßt sich das bei 170—172° C. siedende Dichlorid durch die Behandlung mit Natronkalk in Isopren überführen. Seine Konstitution wurde folgendermaßen ermittelt. Durch Behandlung mit Kaliumazetat und darauffolgende Hydrolyse des Diazetates entsteht Glykol, das bei Behandlung mit Phosphortribromid ein Dibromid gibt. Dieses läßt sich mit Cyankalium und darauffolgender Hydrolyse des Nitriels in β-Methyladipinsäure umwandeln:

$$Cl.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.Cl \rightarrow CH_3COO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2OCO.CH_3 \rightarrow BrCH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2Br \rightarrow CNCH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2CN \rightarrow HOOC.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.COOH.$$

Wie aus dem vorhergehenden ersichtlich, liefern also alle drei Dichloride, neben geringen Mengen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Isopren, wenn ihnen Chlorwasserstoff durch Ueberleiten ihrer Dämpfe über erhitzten Natronkalk entzogen wird. Deshalb wurden für die weiteren Versuche das bei 140—180° C. übergehende Gemisch verwendet. Dieses Rohdichlorid wurde über groben Natronkalk destilliert, der in einer eisernen Röhre im Luftbade auf ca. 470° erhitzt wurde. Die Destillationsprodukte wurden dann in einer gut gekühlten Vorlage gesammelt und darauf durch fraktionierte Destillation in Rohisopren (S.P. 28—36° C.) und höhere, chlorhaltige Produkte zerlegt. Das so gewonnene Isopren betrug ca. 40% des theoretisch möglichen Wertes. Zur Polymerisation wurde es mit ca. 3% dünnem Natriumdraht in verschlossenen Röhren auf ca. 60° C. während mehrerer Tage erhitzt. Das entstandene dunkelbraune

[1]) Skizze und Beschreibung in der Originalarbeit.



Produkt wurde mit Azeton behandelt, das den Kautschuk ausfällt. Dieser wird dann noch mit Alkohol gewaschen oder zur Entfernung des Azetons und kleiner Mengen nicht polymerisierten Kohlenwasserstoffs mit Dampf behandelt.

So ermutigend sich diese Methode nun ansah, so stand doch einer fabrikmäßigen Ausnutzung derselben eine große Schwierigkeit entgegen, die in der geringen Produktion und daher dem hohen Preise des Fuselöls bestand. Die Weltproduktion beträgt nur ca. 3500 Tons pro Jahr und da sich die Nachfrage nach diesem Material stark vergrößert hat, so stieg der Preis in den letzten 5 Jahren auf etwa Mk. 2800 pro Tonne. Um diese Schwierigkeiten zu beheben, wendete man sich an Prof. Fernbach vom Pasteurschen Institut zu Paris, um zu einem Gärungsprozeß zu gelangen, der Fuselöl in größeren Quantitäten liefert, als die gewöhnliche alkoholische Gärung. Wie Ehrlich zeigen konnte,[1]) lassen sich bei der Gärung größere Erträge an höheren Alkoholen erzielen, wenn man stickstoffhaltige Substanzen wie Leucin oder andere Aminosäuren zusetzt. Fernbach gelang es dann auch, einen Gärungsprozeß aufzufinden, der zu großen Hoffnungen berechtigt.[2]) Das Ausgangsmaterial ist Stärke, die je nach dem eingeleiteten Prozesse in Azeton oder Fuselöl verwandelt wird. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen sehr gut und die Produkte sind frei von Aethylalkohol. Stärke kostet ca. 200 Mk. pro Tonne und der Prozeß selbst verursacht wenig Kosten. Azeton wird in großen Mengen in der Sprengstofftechnik und zur Herstellung vieler anderer Produkte gebraucht und das Angebot steht hinter der Nachfrage zurück. Es wurde bisher lediglich durch Holzdestillation und nachfolgende Zersetzung des Kalziumazetats gewonnen und da Holz nur etwa 1% Azeton liefert, so war das Angebot notwendigerweise begrenzt. Der Preis pro Tonne beträgt zur Zeit etwa 1800 Mk. Der Preis des nach dem Fernbachschen Verfahren erzeugten Azetons wird aber 800—900 Mark pro Tonne nicht übersteigen. — Das nach dem zweiten Gärungsprozeß erhaltene Fuselöl wechselt zwar etwas in seiner Zusammensetzung, enthält aber immer einen hohen Prozentsatz an normalem Butylalkohol, der bisher sehr schwierig erhältlich war. Butylalkohol wird also in Zukunft in jeder Quantität benutzbar sein und wird sich im Preise auf ca. 800—900 Mark pro Tonne zu stehen kommen. Vorgenommene Versuche haben auch gezeigt, daß der Butylalkohol für die meisten Fabrikationszwecke zum mindesten gut und in einigen Fällen sogar viel besser ist als das gewöhnliche Fuselöl. Er wird also bald die Stelle des kostspieligen Isoamylalkohols einnehmen. Ebenso besitzt der Butylalkohol für die Synthese des Kautschuks große Wichtigkeit. Wie Harries[3]) gezeigt hat, entsteht zwar durch Polymerisation von Isopren vorzüglicher Kautschuk, jedoch besitzt der durch Polymerisation, des niederen Homologen des Isopren, des Butadien oder Divinyl erhaltene noch weit bessere Qualität. Die Beziehungen von Butadien zu Butylalkohol sind aber dieselben wie die von Isopren und Isoamylalkohol.

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 CH_2 OH \rightarrow CH_2 = CH . CH = CH_2$$
$$CH_3 . CH(CH_3) CH_2 . CH_2 OH \rightarrow CH_2 = C(CH_3) . CH = CH_2.$$

Wir haben auch diesen Weg verfolgt und sind zu vielversprechenden Ergebnissen gelangt.

Butylalkohol wurde in gewöhnlicher Weise mit Salzsäure in Butylchlorid umgewandelt; dieses wurde dann im Apparat von Pim weiter chloriert. Es stellte sich heraus, daß das so erhaltene Produkt fast vollständig aus den Dichlorderivaten des Butans bestand. Die fraktionierte Destillation ergab 1,2 Dichlorbutan $CH_3 . CH_2 . CHCl . CH_2Cl$ (S. P. 125° C.), 1,3 Dichlorbutan $CH_3 . CHCl - CH_2 . CH_2Cl$ (S. P. 137° C.) und ein höher siedendes Dichlorid, welches sicher das 1,4 Isomere $CH_2Cl . CH_2 . CH_2 . CH_2Cl$ ist. Werden diese Dichloride über erhitzten Natronkalk geleitet, so geben sie alle drei Butadien $CH_2 = CH . CH = CH_2$. Für die Praxis ist es also zwecklos, eine Trennung vorzunehmen und man leitet die gemischten Rohdichloride direkt über erhitztes Alkali. So scheint die Annahme berechtigt, daß dieses Verfahren nach sorgfältiger Bearbeitung eine wohlfeile Quelle für Butadien und Butadienkautschuk darstellen wird. Die Bildung des Butadiens aus 1,2 Dichlorbutan $CH_3 . CH_2 . CHCl . CH_2Cl$ nötigt zu der Annahme, daß während der Entfernung des Chlorwasserstoffs eine intramolekulare Umlagerung stattfindet, da normalerweise nur aus dem 1:3 und 1:4 Isomeren das Butadien entstehen kann.

Zur Erlangung des wertvollen 1:3 Dichlorides wurde noch ein anderes Verfahren ausgearbeitet. Es ist bekannt, daß Aldehyd bei der Behandlung mit verdünntem Kaliumkarbonat Aldol liefert $CH_3 . CHOH . CH_2C{\scriptstyle\begin{matrix} O \\ H \end{matrix}}$ und daß dieses durch Einwirkung von neutralen Reduktionsmitteln oder auf elektrolytischem Wege, wie wir vor kurzem feststellen konnten, zu 1:3 Butylenglykol $CH_3 . CHOH . CH_2 . CH_2OH$ reduziert wird. Dieses kann durch Salzsäure in das 1:3 Dichlorbutan verwandelt werden und dieses gibt beim Ueberleiten über erhitzten Natronkalk Butadien. Auch dieser Prozeß wird eine billige Quelle für Butadienkautschuk geben, da die erforderlichen Materialien in jeder Quantität erhältlich und billig sind.

Wir haben also drei Wege gefunden, um synthetischen Kautschuk herzustellen: 1. Die Erzeugung von Isopren aus Amylalkohol und seine Polymerisation. Der Erfolg dieses Verfahrens wird davon abhängen, ob es gelingt, ein wohlfeiles Herstellungsverfahren für Amylalkohol aufzufinden. 2. Die Umwandlung von Butylalkohol, der billig nach der Fernbachschen Methode erhältlich ist, in Butadien und 3. die Umwandlung von Aldehyd über Aldol in Butadien. Die Polymerisation des Butadien wird sodann mittels Natrium nach Matthews vorgenommen.

[1]) D. R.-P. 177174.

[2]) Leider liegt über die Fernbachsche Arbeit noch keine wissenschaftliche oder auch nur exakte technische Publikation vor. Die Red.

[3]) Annalen 383, S. 213 1911.

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mitscherling.

(Fortsetzung.)

6. Das Denitrieren. Unter Denitrieren versteht man Entstickstoffen, das heißt, eine Nitrozellulose durch chemische Einwirkung in Zellulose umsetzen. Natürlich kann in der Praxis eine Nitrozellulose nicht vollkommen denitriert werden, die geringsten Spuren von Stickstoff beeinflussen die Seide durchaus nicht; man denitriert gewöhnlich bis zu 0,05% Reststickstoffgehalt. Mit dieser bestimmten Zahl will ich gesagt haben, daß eine weitere Denitrierung die Nitrozellulose schon teilweise zersetzen und dadurch die Haltbarkeit der Seide stark herabsetzen würde.



Das Denitrieren ist meiner Ansicht nach eine noch viel kompliziertere Operation als das Nitrieren, denn ein verpaßtes Moment macht die ganze Charge vollkommen unbrauchbar, während eine zu hoch oder zu niedrig nitrierte Wolle immerhin verwendet werden kann, wenngleich es auch auf Kosten der Lösungsmittel geht. Ist die Maximal- oder Minimalgrenze einmal überstiegen, dann kann die Nitrozellulose als Kollodium in einer anderen Fabrikation immer noch Verwendung finden.

Die Qualität der Seide ist abhängig vom Denitrieren, ebenso die Stabilität, denn das Kunstprodukt soll nicht nur ein Scheinprodukt sein, sondern die Naturseide nach Möglichkeit ersetzen. Glanz und Haltbarkeit müssen so kombiniert sein, da eine Eigenschaft die andere nicht vernichtet.

Leider kommen auf den Markt auch Seiden, die sehr wenig haltbar sind und Feuchtigkeit überhaupt nicht vertragen können.

Beim Denitrierprozeß müssen folgende sehr wichtige Punkte Berücksichtigung finden.

a) Schon beim Verspinnen muß auf Gleichmäßigkeit des Fadens geachtet werden, ferner beim Nitrieren auf den immer gleichen Stickstoffgehalt der Nitrozellulose. b) Der Wassergehalt darf enge Grenzen nicht überschreiten. c) Beim Denitrieren selbst muß immer eine bestimmte Menge von Bad auf 1 kg Seide verwendet werden. d) Die Zusammensetzung der Denitriersäure muß immer die gleiche sein. e) Gleiche Anfangs- und gleiche Endtemperaturen müssen eingehalten werden. f) Die Zeitdauer der Einwirkung der Denitrierlauge auf die Farbe muß gleichmäßig eingehalten werden.

Zu diesen besonders wichtigen Beobachtungen im allgemeinen kommen natürlich noch viel andere ebenso wichtige Punkte im einzelnen, die sich erst im Verlaufe des Prozesses herausstellen und im geeigneten Moment nicht außer acht gelassen werden dürfen, hinzu.

Was nun die Apparatur anbelangt, so verwendet man große Ton- oder Holzgefäße, und die Seide wird auf aus Glasstangen gebogenen Haken in die Lauge gehängt. Zum Erwärmen der Lauge dienen Heizschlangen mit gut regulierbaren Ventilen.

An der Hand von sehr vielen Versuchen kann ich wohl mit Sicherheit behaupten, daß eine gleichmäßige Bewegung der Seidensträhne in den Laugen, ein gutes Verlaufen der Denitrierung bedingen. Am gleichmäßigsten wurde die Seide denitriert, wenn das Stauchen mit großer Sorgfalt vermieden wurde, da die Seide im nassen Zustande schon an und für sich empfindlich ist. Auch ist nach meinen Beobachtungen die Art der Bewegung nicht willkürlich. Ich will schon an dieser Stelle einen kurzen Bericht meiner Beobachtungen geben:

Meine Versuche führte ich in einem großen Glaskasten aus, etwa 25 Liter Flüssigkeit fassend, dadurch hatte ich die Möglichkeit, die Bewegung zu studieren.

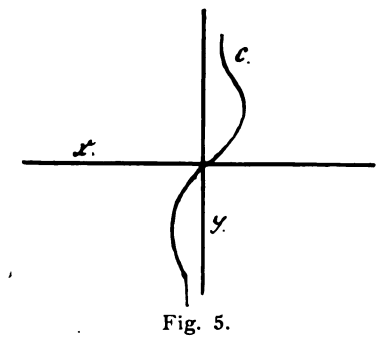


Fig. 5.

Um mich einer bestimmten Ausdrucksweise zu bedienen, nehme ich mathematische Größen an. Die Bewegung würde zeichnerisch dargestellt, wie in Figur 5, eine mathematische Kurve dritter Ordnung sein, das heißt, sie hat einen unpaaren Zug, Serpentine, mit einer Asymptote und drei reellen Wendepunkten, sie kann außerdem noch ein Oval besitzen, also einen paaren Zug, der ganz im Endlichen liegt oder die unendlich ferne Gerade berührt oder zwei Asymptoten hat. Die Grundkurve würde c sein, natürlich muß man sie sich geschlossen denken. Eine solche Bewegung halte ich als für die geeignetste, da erstens eine dieser Kurve ähnliche Bewegung leicht erzeugt werden kann. Ferner werden durch diese Bewegungsart alle aktiven Moleküle der Denitrierlauge mit bewegt. Ich beobachtete neun verschiedene Strömungen, die immer gleiche Arbeit verrichten, nämlich die denkbar größte Möglichkeit von homogener Arbeitsleistung. Ich werde in einer anderen Abhandlung speziell auf diesen Fall zurückkommen. Bei meinen Versuchen behielt ich immer folgende Momente im Auge: 1. Denkbar gleichmäßigste Arbeitsleistung. 2. Denkbar gleichmäßigste aktive chemische Reaktion. Dieses kann nicht stattfinden, wenn die Laugen gar nicht oder nur lokal bewegt werden. Bei einer Arbeit, in der die eben erwähnten Punkte strikt innegehalten werden können, würde der Schwefel auch nicht ausfallen, nur die Seide verunreinigen.

In einer Patentschrift D.R.P. 232 373 (15. III. 1910) nimmt Alexander Bernstein schon Rücksicht auf die Bewegung der Seidensträhne im Denitrierbad. Der Erfinder hat einen Apparat konstruiert, der dadurch gekennzeichnet wird, daß eine feste Walze und ein bewegliches Walzenpaar, das in einem Pendel derartig gelagert ist, daß beide Walzen bei einer Bewegungsrichtung des Pendels die Strähne erfassen und über die festgelagerte Walze ziehen und bei der anderen Bewegungsrichtung die Strähne freigeben. Ich möchte an dieser Stelle bemerken, daß es bei mir nur auf eine bestimmte Art der Bewegung ankommt, worauf ich auch den Schwerpunkt legen will.

Als Denitrierbäder verwendet man Kalzium- oder Natriumsulfhydrat mit noch verschiedenen Zusätzen. Auch hierin habe ich an der Hand von verschiedenen Versuchen die Beobachtung gemacht, daß eine Kalziumsulfhydratlösung nicht immer homogen bleibt, sondern bei gewissen Temperaturen — ich bezeichne diese als kritische Temperaturen der Kalziumsulfhydratlauge — während des Prozesses zersetzt werden. Nach Ueberwindung eines solchen Momentes ist die —ONO_2-Gruppe schon teilweise oxydiert. Jede Oxydation im Prozeß ist schädlich für die Seide.

Ein Fachmann, der sich mit diesem Prozeß näher befaßt hat, wird wohl wissen, daß dabei eine Oxydation der Zellulose eintritt, und zwar wirkt als Oxydationsmittel die —ONO_2-Gruppe größtenteils schon selbst. Wie ich oben sagte, wird die Oxydation besonders begünstigt durch vorherige Oxydation der —ONO_2-Gruppe.

In einem amerik. und franz. Verfahren von H. D. Turgend (amerik. Patent 508124, franz. Patent 218759) wird zur Vermeidung von Fleckenbildung, welche durch Abscheidung von Schwefel verursacht wird, empfohlen, gleichzeitig ein Metallsulfid, z. B. Silbersulfid und Ammoniumhydrosulfid anzuwenden. Das Silbersulfid wird zu 2 g im Liter im Ammoniumsulfid gelöst und die Nitrozellulose in dieser Lösung bei 20° C denitriert. Die etwa eingetretene Färbung soll durch ein Bleichmittel, z. B. Wasserstoffsuperoxyd beseitigt werden. Statt Silbersulfid kann man auch ein anderes in Ammoniumhydrosulfid lösliches Metallsulfid anwenden. In einem anderen Verfahren von der Compagnie de la Soie de Beaulieu in Beaulieu wird in den Patenten D.R.P. 217 128, 1907, österreichisches Patent 42 740, französisches Patent 378 143, britisches Patent 17 460, 1907 (H. Diomanti) ein Verfahren und Vorrichtung zum Denitrieren der

Produkt wurde mit Azeton behandelt, das den Kautschuk ausfällt. Dieser wird dann noch mit Alkohol gewaschen oder zur Entfernung des Azetons und kleiner Mengen nicht polymerisierten Kohlenwasserstoffs mit Dampf behandelt.

So ermutigend sich diese Methode nun ansah, so stand doch einer fabrikmäßigen Ausnutzung derselben eine große Schwierigkeit entgegen, die in der geringen Produktion und daher dem hohen Preise des Fuselöls bestand. Die Weltproduktion beträgt nur ca. 3500 Tons pro Jahr und da sich die Nachfrage nach diesem Material stark vergrößert hat, so stieg der Preis in den letzten 5 Jahren auf etwa Mk. 2800 pro Tonne. Um diese Schwierigkeiten zu beheben, wendete man sich an Prof. Fernbach vom Pasteurschen Institut zu Paris, um zu einem Gärungsprozeß zu gelangen, der Fuselöl in größeren Quantitäten liefert, als die gewöhnliche alkoholische Gärung. Wie Ehrlich zeigen konnte,[1] lassen sich bei der Gärung größere Erträge an höheren Alkoholen erzielen, wenn man stickstoffhaltige Substanzen wie Leucin oder andere Aminosäuren zusetzt. Fernbach gelang es, dann auch, einen Gärungsprozeß aufzufinden, der zu großen Hoffnungen berechtigt.[2] Das Ausgangsmaterial ist Stärke, die je nach dem eingeleiteten Prozesse in Azeton oder Fuselöl verwandelt wird. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen sehr gut und die Produkte sind frei von Aethylalkohol. Stärke kostet ca. 200 Mk. pro Tonne und der Prozeß selbst verursacht wenig Kosten. Azeton wird in großen Mengen in der Sprengstofftechnik und zur Herstellung vieler anderer Produkte gebraucht und das Angebot steht hinter der Nachfrage zurück. Es wurde bisher lediglich durch Holzdestillation und nachfolgende Zersetzung des Kalziumazetats gewonnen und da Holz nur etwa 1% Azeton liefert, so war das Angebot notwendigerweise begrenzt. Der Preis pro Tonne beträgt zur Zeit etwa 1800 Mk. Der Preis des nach dem Fernbachschen Verfahren erzeugten Azetons wird aber 800—900 Mark pro Tonne nicht übersteigen. -- Das nach dem zweiten Gärungsprozeß erhaltene Fuselöl wechselt zwar etwas in seiner Zusammensetzung, enthält aber immer einen hohen Prozentsatz an normalem Butylalkohol, der bisher sehr schwierig erhältlich war. Butylalkohol wird also in Zukunft in jeder Quantität benutzbar sein und wird sich im Preise auf ca. 800—900 Mark pro Tonne zu stehen kommen. Vorgenommene Versuche haben auch gezeigt, daß der Butylalkohol für die meisten Fabrikationszwecke zum mindesten gut und in einigen Fällen sogar viel besser ist als das gewöhnliche Fuselöl. Er wird also bald die Stelle des kostspieligen Isoamylalkohols einnehmen. Ebenso besitzt der Butylalkohol für die Synthese des Kautschuks große Wichtigkeit. Wie Harries[3] gezeigt hat, entsteht zwar durch Polymerisation von Isopren vorzüglicher Kautschuk, jedoch besitzt der durch Polymerisation, des niederen Homologen des Isopren, des Butadien oder Divinyl erhaltene noch weit bessere Qualität. Die Beziehungen von Butadien zu Butylalkohol sind aber dieselben wie die von Isopren und Isoamylalkohol.

$$CH_3 . CH_2 . CH_2 CH_2 OH \rightarrow CH_2 = CH . CH = CH_2$$
$$CH_3 . CH(CH_3) CH_2 . CH_2 OH \rightarrow CH_2 = C(CH_3) . CH = CH_2.$$

Wir haben auch diesen Weg verfolgt und sind zu vielversprechenden Ergebnissen gelangt.

Butylalkohol wurde in gewöhnlicher Weise mit Salzsäure in Butylchlorid umgewandelt; dieses wurde dann im Apparat von Pim weiter chloriert. Es stellte sich heraus, daß das so erhaltene Produkt fast vollständig aus den Dichlorderivaten des Butans bestand. Die fraktionierte Destillation ergab 1,2 Dichlorbutan $CH_3 . CH_2 . CHCl . CH_2Cl$ (S. P. 125° C.), 1,3 Dichlorbutan $CH_3 . CHCl - CH_2 . CH_2Cl$ (S. P. 137° C.) und ein höher siedendes Dichlorid, welches sicher das 1,4 Isomere $CH_2Cl . CH_2 . CH_2 . CH_2Cl$ ist. Werden diese Dichloride über erhitzten Natronkalk geleitet, so geben sie alle drei Butadien $CH_2 = CH . CH = CH_2$. Für die Praxis ist es also zwecklos, eine Trennung vorzunehmen und man leitet die gemischten Rohdichloride direkt über erhitztes Alkali. So scheint die Annahme berechtigt, daß dieses Verfahren nach sorgfältiger Bearbeitung eine wohlfeile Quelle für Butadien und Butadienkautschuk darstellen wird. Die Bildung des Butadiens aus 1,2 Dichlorbutan $CH_3 . CH_2 . CHCl . CH_2Cl$ nötigt zu der Annahme, daß während der Entfernung des Chlorwasserstoffs eine intramolekulare Umlagerung stattfindet, da normalerweise nur aus dem 1:3 und 1:4 Isomeren das Butadien entstehen kann.

Zur Erlangung des wertvollen 1:3 Dichlorides wurde noch ein anderes Verfahren ausgearbeitet. Es ist bekannt, daß Aldehyd bei der Behandlung mit verdünntem Kaliumkarbonat Aldol liefert $CH_3 . CHOH . CH_2 C\langle{}^{O}_{H}$ und daß dieses durch Einwirkung von neutralen Reduktionsmitteln oder auf elektrolytischem Wege, wie wir vor kurzem feststellen konnten, zu 1:3 Butylenglykol $CH_3 . CHOH . CH_2 . CH_2OH$ reduziert wird. Dieses kann durch Salzsäure in das 1:3 Dichlorbutan verwandelt werden und dieses gibt beim Ueberleiten über erhitzten Natronkalk Butadien. Auch dieser Prozeß wird eine billige Quelle für Butadienkautschuk geben, da die erforderlichen Materialien in jeder Quantität erhältlich und billig sind.

Wir haben also drei Wege gefunden, um synth tischen Kautschuk herzustellen: 1. Die Erzeugung Isopren aus Amylalkohol und seine Polymeris Der Erfolg dieses Verfahrens wird davon abhänge es gelingt, ein wohlfeiles Herstellungsverfahren für alkohol aufzufinden. 2. Die Umwandlung von alkolhol, der billig nach der Fernbachsch thode erhältlich ist, in Butadien und 3. die lung von Aldehyd über Aldol in Butadien. merisation des Butadien wird sodann mitt nach Matthews vorgenommen.

[1] D. R.-P. 177174.

[2] Leider liegt über die Fernbachsche Arbeit noch keine wissenschaftliche oder auch nur exakte technische Publikation vor. Die Red.

[3] Annalen 383, S. 213 1911.

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mit ling.

6. Das Denitrieren. Unter Denitrieren versteht man Entstickstoffen, das heißt, eine Nitrozellulose durch chemische Einwirkung in Zellulose umsetzen. Natürlich kann in der Praxis ein Nitrozellulose nicht vollkommen denitriert werd die geringsten Spuren von Stickstoff beeinflussen

Das De[illegible]
noch viel ko[illegible]
ren, denn [illegible]
Charge vo[illegible]
hoch oder [illegible]
wendet werd[illegible]
Lösungsmi[illegible]
grenze ein[illegible]
lose als Ko[illegible]
noch Ver[illegible]

Die [illegible]
trieren, eb[illegible]
soll nicht [illegible]
turseide na[illegible]
keit müssen [illegible]
andere ni[illegible]

Leider [illegible]
sehr wen[illegible]
nicht vert[illegible]

Beim [illegible]
tige Punk[illegible]

a) S[illegible]
mäßigk[illegible]
Nitrieren [illegible]
Nitrozel[illegible]
Grenzen [illegible]
muß imm[illegible]
Seide ver[illegible]
Denitriers[illegible]
Anfangs- [illegible]
halten w[illegible]
Denitrier[illegible]
gehalten w[illegible]

Zu [illegible]
allgemei[illegible]
wichtige [illegible]
des Proze[illegible]
nicht a[illegible]

Was [illegible]
man gro[illegible]
aus Glass[illegible]
hängt. Zu[illegible]
gen mit g[illegible]

An der [illegible]
wohl mit S[illegible]
Bewegung [illegible]
Verlaufen [illegible]
sten wurde [illegible]
großer S[illegible]
nassen Zu[illegible]

Auch ist [illegible]
wegung nicht [illegible]
einen kurzen [illegible]

Meine V[illegible]
kasten aus, [illegible]
hatte ich die [illegible]

[illegible] mit
[illegible] ure-
[illegible] ssen.
[illegible] ent-
[illegible] Roh-
[illegible] lkohol

[illegible]$_D$ 20:
[illegible]loroform
+ 11,3
+ 20,3
+ 19,5
+ 27,2
+ 34,2
+ 41,7

[illegible]dten Zellulose in [illegible]erungsgemisch aus [illegible]id angewendet, so [illegible] Stoffe umgewandelt. [illegible]efelsäure mit Barium- [illegible] genau ausgefällt und [illegible]im Vakuum bei 40° C [illegible] Harz ist in absolutem [illegible]unlöslich. Es kann durch [illegible]nigt werden. Besteht das [illegible]n Essigsäureanhydrid und [illegible]t man bei Zimmertemperatur [illegible] in Wasser, so werden alko- [illegible]lten. Verwendet man 1,2% [illegible]etat in Alkohol unlöslich. Die [illegible] und können durch Fällen mit [illegible] mit 2,5% Schwefelsäure herge- [illegible]nierte Kristallisation aus 95%igem [illegible]it Wasser Dextrinazetate isoliert [illegible] Versuchen entstehen im ersten [illegible]säure-Essigsäureester der Zellulose, [illegible]efelsäure wasserlöslich oder alkohol- [illegible]der Chloroform aus der alkoholischen [illegible]n. Mit fortschreitender Azetylierung [illegible]spalten und es entstehen etwa nach [illegible] Zellulosedextrinazetate. Bei weiterer [illegible]t und Zellobioseazetat entstehen neben [illegible]he Produkte; aus Zellulosedextrinazetaten [illegible]ten alkoholischen Mutterlaugen normaler [illegible]sserlösliche Produkte Klein betrachtet es [illegible]ens ein Drittel der Monosen der Zellulose [illegible]Zellobiose verknüpft ist. Die aus der alko- [illegible]rch fraktionierte Kristallisation erhaltenen [illegible]ne Drehung etwa + 11 bis etwa + 34°) [illegible]des Abbaues der Zellulose auf dem Wege [illegible]sserlöslichen Produkte sind wahrscheinlich [illegible]ester der Zellobiose, d-Glucose und anderer [illegible]se. Klein nimmt an, daß die Hydrolyse, die [illegible] gering ist, mit weit geringerer Geschwindig- [illegible]Azetylierung und daß die völlige Azetylierung [illegible] bedeutend erschwert. Piest.

[illegible] **Katayama: Vergleichende Azetylierung** [illegible]**rozellulose und alkalisierter Zellulose.** (Zeit- [illegible]ne 1912 S. 1467.)

[illegible]n vergleichende Azetylierungen von Zellulose, [illegible]lkalisierter Zellulose mittels Chlorzink und Schwe- [illegible] und die entstandenen Azetate auf Löslichkeit in [illegible]hloroform, auf Drehungsvermögen und Essigsäure- [illegible]Sie verwendeten Watte, Hydrozellulose nach Gi- [illegible]h Tränken von Watte mit 3%iger Schwefelsäure, [illegible]doppeltes Gewicht, Trocknen an der Luft, 6stün- [illegible] verschlossener Flasche auf 70° C. und Auswaschen [illegible]stellt war, ferner alkalisierte Zellulose, erhalten [illegible]2stündiges Erhitzen von Zellulose mit 25%iger Na- [illegible]Azetylierung mit Chlorzink wurden 5 g Zellulose mit [illegible]ns 25 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäureanhydrid und [illegible]bei 70° C. behandelt, die Azetate in Wasser gegossen, [illegible]mit Wasser ausgewaschen. Die Triazetate waren in [illegible]löslich. Bei längerer Einwirkung des Azetylierungs- [illegible]die Löslichkeit in Chloroform und steigt die Löslich-

Kunstseide dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrozellulose in ungezwirntem Zustande, also als Gespinst, nachdem sie zuvor von der enthaltenden Last befreit wird, noch auf den Spulen dem Denitrierungsprozeß unterworfen wird. Der Erfinder stellt einen zweckmäßigen Apparat her, der noch den Vorteil zu haben scheint, daß man den ganzen Vorgang durch eine Glasscheibe verfolgen kann. Ferner bemerkt der Erfinder, die Denitration sei eine vollkommenere, da die ungezwirnten Fäden durchlässiger seien.

Meiner Ansicht nach kann eine Seide, auf Spulen gewickelt, weniger vollkommen denitrieren, da sie doch immerhin in einer Schicht von 1,5—2,00 cm Stärke aufliegt, als solche die freihängend und der Lauge von allen Seiten zugänglich ist.

Die Zersetzung des Kalziumsulfhydrates tritt bei 30 bis 32° C ein, und eine indirekte Oxydation findet neuerdings statt. Das Natriumsulfhydrat ist in dieser Beziehung beständiger. Das bei dem Denitrierprozeß immer naszierende Ammoniak setzt schon ohnehin einen Teil der Zellulose in Oxyzellulose um, und macht sodann den Faden höchst ungleichmäßig. Dieselben Nachteile treten auf, wenn die Seide zu lange in den Bädern verweilt. Als letzter Punkt muß berücksichtigt werden, daß die Zellulose nicht schon Oxynitrozellulose oder Hydronitrozellulose ist, bevor sie überhaupt in das Denitrierbad gelangt.

Die Beendigung einer Denitrierung wird in der Praxis durch öfteres Titrieren mit Jodlösung festgestellt. Allerdings muß hierbei berücksichtigt werden, daß die Differenz an Schwefelwasserstoffgehalt der Anfangs- und Endbäder durch sehr viele Versuche vom Chemiker festgestellt werden muß, was immerhin sehr schwierig ist, um einigermaßen betriebssichere Resultate zu erzielen. Auf Grund solcher Untersuchungen kann man dann berechnen, wieviel cm^3 Jodlösung die Endreaktion anzeigen. Man stellt die Jodlösung entsprechend verdünnt für den Betrieb ein und ordnet dem Arbeiter an, so und soviel cm^3 verbrauchen zu dürfen. Ich muß hier auch bemerken, daß diese Betriebsuntersuchung durchaus nicht einwandfrei ist, da der Schwefelwasserstoff leicht ausdunstet, und die Menge der Ausdunstung von der Temperatur im Denitrierprozesse selbst, sowie dem Luftdruck abhängig ist.

So ist es mir selbst schon passiert, daß durch Titration mit Jodlösung ein scheinbarer Endpunkt des Prozesses festgestellt wurde, wo er aber vor der üblichen Zeitdauer lag, also ich zu wenig denitriert hatte. In manchen Betrieben wird eine doppelte Kontrolle vollzogen, und zwar die eben erwähnte und die Benutzung des Polarisationsmikroskopes; jedoch verwerfe ich diese Methode vollkommen, da sie noch viel ungenauere Resultate anzeigt und ferner ein geschultes Auge die Untersuchung ausführen muß. Bei diesen Bedingungen muß man schon auf Kosten der Festigkeit arbeiten, nur läßt man, um sicher zu gehen, die Seide einige Minuten länger im Bade, nachdem schon der Endpunkt der Reaktion durch Jodlösung festgestellt wurde. Eine zu kurz denitrierte Seide läßt sich sehr schlecht ausfärben und verarbeiten.

Wie ich schon oben erwähnte, setzt man dem Lösungsmittel von Nitrozellulose Oelsäure oder Harze zu. Ich bin der Ansicht, daß dieser Zusatz vollkommen zwecklos ist, ja sogar schädigend wirken kann, da die Titration mit Jodlösung dadurch stark beeinflußt wird.

Ein gut zusammengesetztes Denitrierbad wird nicht über 40° C erwärmt. Wenn die Nitrozellulosen noch wenig säurehaltig sind, was dadurch bewirkt werden kann, daß man dem Lösungsmittel wenig Säure zusetzt, so wird der Denitrierprozeß gut eingeleitet, weil der Schwefelwasserstoff dann besser entweichen kann. Zu konzentrierte Bäder bewirken einen fein verteilten Schwefelniederschlag, den man überhaupt nicht mehr entfernen kann. Die Denitration in einem guten, sehr verdünnten Bade erfolgt in 1,5—2,0 Stunden. Im D. R. P. 217128 vom 31. 7. 1907 wird ein Verfahren und Vorrichtung zum Denitrieren von Kunstseide dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden vor dem Zwirnen denitriert werden. Der Erfinder beschreibt in seiner Patentschrift einen dazu konstruierten Apparat.

Die Soc. anon. pour l'Etude industrielle de la soie Serret imprägniert nach dem Denitrieren mit Aluminiumchlorid, um angeblich die Festigkeit zu erhöhen. (Französisches Patent 369170 vom 23. 8. 06.)

Zum Schluß gebe ich noch einige Handversuche an. Eine kleine Menge denitrierte Seide wird entzündet und soll möglichst viel Rückstand nach dem Abbrennen hinterlassen.

Betriebskontrolluntersuchungen haben folgende Resultate ergeben:

Charge	I	II	III	
No. x	0,049 %	0,042 %	0,053 %	N.
No. y	0,051 %	0,047 %	0,049 %	

Bleichen der Seide. Die so denitrierte Seide hat ein vollkommenes schmutziges grau-grünes Aussehen und muß daher erst gebleicht werden, bevor sie auf den Markt kommt.

Zum Bleichen der Kunstseide finden alle diejenigen Mittel Verwendung, die eine bleichende Wirkung auf die Baumwollfaser ausüben. Natürlich muß hier mit entsprechend verdünnten Bleichlösungen gearbeitet werden, da die Struktur der Kunstseide um vieles zarter ist und zu konzentrierte Bleichlösungen die Faser in Oxy- oder Hydrozellulose umsetzen würden. Man bleicht mit Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd, Natriumperborat und zuletzt auf elektrolytischem Wege.

Das Bleichen mit Chlorkalk findet fast überhaupt keine Anwendung mehr, denn Chlorkalk greift die Faser zu sehr an, aber das ist auch nicht der Hauptgrund, denn man könnte die Chlorkalklösung mit kaustischer Soda abstumpfen und dadurch die Chlorkalklösung mehr oder weniger unschädlich machen. Der größte Nachteil bei dieser Bleiche ist, daß die Seide später nachgilbt, was darauf zurückzuführen ist, daß das Chlor sehr stark an der Faser haftet und dadurch Oxyzellulosen gebildet werden.

Anders verhält es sich nun mit Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd und Natriumperborat. Diese Stoffe greifen die Seide am wenigsten an und liefern vor allem eine schöne weiße Seide, welche auch durch langes Liegen nicht nachgibt.

Zwar auch diese Bleichverfahren müssen dem weit einfacheren und rationelleren elektrolytischen Verfahren den Platz einräumen. —

(Schluß folgt.)

Referate.

F. Klein: Beiträge zur Kenntnis des acetolytischen Abbaus der Zellulose. (Zeitschrift f. angew. Chemie 1912, S. 1409)

Klein hat schon früher (Zeitschrift f. angew. Chemie 1911, S. 1127) eine kurze Mitteilung über verbesserte Methoden zur Darstellung von Zelluloseazetat und Zellulosedextrinazetaten gemacht. Ueber diese und weitere Studien wird zusammenhängend berichtet. Das Zellobioseoktazetat wurde zuerst von Franchimont dargestellt, der es für elffach azetylierte Triglucose hielt. Er erhielt etwa 33% Ausbeute vom Gewicht der angewandten Zellulose. Skraup erhielt 25 bis 30 Ausbeute. Er übergoß 7,5 g in kleine Stücke zerrissenes Filtrierpapier mit 20 ccm Essigsäureanhydrid, schüttelte gut durch und gab ein auf 70° C. oder noch auf niedrigere Temperatur abgekühltes Gemisch aus 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 7 ccm Essigsäureanhydrid auf einmal hinzu. Die kräftig umgeschüttelte Mischung erhitzt sich und nach einigen Minuten löst sich das Papier auf. Die rötlichbraune Lösung wird in viel Wasser gegossen, filtriert, mit Wasser ausgewaschen und aus 95%igem Alkohol umkristallisiert. Das erhaltene Produkt erkannte Skraup als Zellobioseoktazetat. Maquenne übergießt 15 g in kleine Stücke zerrissenes Filtrierpapier mit einem auf 12—15° C. abgekühltem Gemisch von 60 ccm Essigsäureanhydrid und 8 ccm konzentrierter Schwefelsäure, rührt, bis die Masse flüssig geworden ist, erhitzt rasch auf 105° C. und gießt dann in 1 Liter kaltes Wasser. Die außer dem Zellobioseazetat entstehenden Produkte der Azetolyse konnten bisher nur schwer und nicht quantitativ hergestellt werden. Schliemann hat sich mit der Darstellung und der Untersuchung dieser Zwischenprodukte beschäftigt. Bei der Azetolyse der Zellulose ergab sich eine Aenderung der spezifischen Drehung der entstandenen Substanzen nach einer Richtung und ein mit der Stärke der Azetolyse fortschreitendes Steigen des Essigsäuregehalts. Die Zellulose liefert bei der Azetolyse neben Zellobioseazetat wahrscheinlich auch Azetate anderer Biosen. Schliemann fand, daß die Azetolyse der Zellulose nach Skraup und Maquenne unbefriedigend verläuft und die Zwischenprodukte schwer zu fassen sind. Klein sieht die Ursache des unvollkommenen Verlaufes der Azetolyse in der hohen Azetylierungstemperatur und der hohen Säurekonzentration, namentlich dem hohen Schwefelsäuregehalt des Säuregemisches. Er benutzte Azetylierungsgemische von 50 g, welche Essigsäureanhydrid und 18, 13, 8 und 5% Schwefelsäure enthielten. Die Temperatur wird unter 35° C. gehalten. Man trägt die trockene Zellulose (10 g) in das eiskalte Azetylierungsgemisch ein. Das Gemisch erstarrt je nach dem Grade der Endtemperatur nach 2—4 Tagen zu einem Kristallbrei. Nach einer bestimmten Zeit (7 und 15 Tage) wird, um eine flockige Fällung zu erzielen, mit Eisessig verdünnt und in etwa 1 Liter Wasser gegossen. Das abgesaugte und getrocknete Rohazetat wurde aus der 30fachen Menge 96%igem Alkohol umkristallisiert. Bei Anwendung von weniger Schwefelsäure erhält man eine größere Rohausbeute, aber mehr Zwischenprodukte und weniger Zellobioseazetat als bei der Acetylierung mit mehr Schwefelsäure. Die Rohazetate enthalten außer dem Zellobioseazetat noch erhebliche Mengen fremder Azetate, welche zum Teil wasserlöslich sind. Durch Umkristallisieren aus 96%igem Alkohol wird das Zellobioseazetat erhalten, die fremden Azetate bleiben in der Mutterlauge. Die verschiedenen Azetate können durch fraktionierte Kristallisation bezw. durch Auskochen der eingedampften Mutterlaugen mit Wasser von einander getrennt werden. Der Schmelzpunkt ist bei allen Azetaten mit Ausnahme des Zellobioseazetats sehr unscharf. Der Wassergehalt der hochschmelzenden Azetate läßt sich durch 6stündiges Trocknen bei 110—115° C. bestimmen. Alle Azetate können auch im Vakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Die Zelluloseazetate und Zellulosedextrinazetate enthalten lufttrocken 1,5—3,5% Wasser. Zellobioseazetat gibt bei Temperaturen bis 125° C. oder bei 100° C. im Vakuum bis 0,35%, bei gewöhnlicher Temperatur dagegen kein Wasser ab. Das spezifische Drehungsvermögen konnte in 1,5—2%iger wasserheller Chloroformlösung der Azetate bestimmt werden. Der Essigsäuregehalt wurde ermittelt durch Lösen des Azetats in 50 volumprozentiger Schwefelsäure, wozu 24 Stunden erforderlich sind, Verdünnen mit Wasser und Titrieren des im Dampfstrom übergegangenen Destillats mit $\frac{n}{5}$ normal Barytwasser. Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens und der Wasserlöslichkeit der freien Dextrine müssen die Azetate mit $^1/_2$ normal alkoholischer Natronlauge verseift werden. Zellobioseazetat ist in 6—8 Stunden völlig verseift. Die Verseifung der Dextrinazetate erfolgte mit großem Alkaliüberschuß in 12—18 Stunden. Der durch Zurücktitrieren mit $^1/_2$ normal Säure gefundene Essigsäuregehalt ist um 1—3% höher als der bei der Destillationsprobe gefundene. Die Wasserlöslichkeit der freien Dextrine wurde aus dem unlöslichen Verseifungsrückstand und dem aus dem Essigsäuregehalt berechneten Kohlenhydratgehalt ermittelt. Zur Bestimmung der Kupferzahl nach Schwalbe wurde entweder die alkoholische Gesamtverseifungsflüssigkeit oder der unlösliche Rückstand oder das Filtrat benutzt. Die Kupferzahlen sind auf die theoretischen Kohlenhydrate der Flüssigkeiten bezogen und durch Abzug des Hydratkupfers korrigiert. Die wasserlöslichen Dextrine werden beim Verseifen mit alkoholischem Natron im Gemenge mit Salzen erhalten. Behufs Verseifung schüttelt man daher besser mit Barytwasser, fällt den Baryt aus und dampft im Vakuum ein.

Klein hat 10 g Watte mit einem Gemisch aus 46 g Essigsäureanhydrid und 4 g Schwefelsäure (= 8%) 15 Tage stehen lassen. Das Produkt wurde mit Wasser gefällt und ausgewaschen. Es enthielt außer Zellobioseazetat 45% fremde Azetate. Aus dem Rohazetat wurden durch fraktionierte Kristallisation aus 96%igem Alkohol verschiedene Dextrinazetate erhalten.

Fraktion Nr.	Schmelzpunkt	Ausbeute	Essigsäuregehalt	$(\alpha)_D$ 20: in Chloroform
I	108—116	13		+ 11,3
II	85—104	8	67,9	+ 20,3
III	95—103	10		+ 19,5
IV	78—83	7		+ 27,2
V	etwa 50	10	68,4	+ 34,2
VI (Zellobioseazetat)	222	21	70,4	+ 41,7

Gemäß Spalte 3 sind etwa 70% der angewandten Zellulose in Form von Azetaten erhalten. Wird ein Azetylierungsgemisch aus 18% Schwefelsäure und 82% Essigsäureanhydrid angewendet, so werden über 40% der Zellulose in wasserlösliche Stoffe umgewandelt. Zur Isolierung dieser Stoffe wurde die freie Schwefelsäure mit Bariumkarbonat neutralisiert, der überschüssige Baryt genau ausgefällt und das Filtrat erst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum bei 40° C eingedampft. Das erhaltene hygroskopische Harz ist in absolutem Alkohol schwer, in Chloroform und Aether unlöslich. Es kann durch Fällen der Lösung in verd. Alkohol gereinigt werden. Besteht das Azetylierungsgemisch aus gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Eisessig und 2,5% Schwefelsäure, arbeitet man bei Zimmertemperatur und gießt das Gemisch nach 5—10 Std. in Wasser, so werden alkohollösliche Zellulose-Azetosulfate erhalten. Verwendet man 1,2% Schwefelsäure, so ist das erhaltene Azetat in Alkohol unlöslich. Die Azetate sind in Chloroform löslich und können durch Fällen mit Aether gereinigt werden. Aus dem mit 2,5% Schwefelsäure hergestellten Azetat konnten durch fraktionierte Kristallisation aus 95%igem Alkohol bezw. durch Auskochen mit Wasser Dextrinazetate isoliert werden. Nach den vorstehenden Versuchen entstehen im ersten Stadium der Reaktion Schwefelsäure-Essigsäureester der Zellulose, die je nach dem Gehalt an Schwefelsäure wasserlöslich oder alkohollöslich sind und durch Aether oder Chloroform aus der alkoholischen Lösung gefällt werden können. Mit fortschreitender Azetylierung wird die Schwefelsäure abgespalten und es entstehen etwa nach 72 Std. Zellobioseazetat und Zellulosedextrinazetate. Bei weiterer Azetolyse von Zelluloseazetat und Zellobioseazetat entstehen neben Zellobioseazetat wasserlösliche Produkte; aus Zellulosedextrinazetaten (den zur Trockne verdampften alkoholischen Mutterlaugen normaler Azetate) entstehen nur wasserlösliche Produkte. Klein betrachtet es als erwiesen, daß mindestens ein Drittel der Monosen der Zellulose paarweise nach Art der Zellobiose verknüpft ist. Die aus der alkoholischen Mutterlauge durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Dextrinazetate (spezifische Drehung etwa + 11 bis etwa + 34°) sind Zwischenprodukte des Abbaues der Zellulose auf dem Wege zur Zellobiose. Die wasserlöslichen Produkte sind wahrscheinlich Schwefelsäure Essigsäureester der Zellobiose, d-Glucose und anderer Bestandteile der Zellulose. Klein nimmt an, daß die Hydrolyse, die an sich verhältnismäßig gering ist, mit weit geringerer Geschwindigkeit erfolgt als die Azetylierung und daß die völlige Azetylierung eine weitere Hydrolyse bedeutend erschwert. Piest.

H. Ost und T. Katayama: Vergleichende Azetylierung von Zellulose, Hydrozellulose und alkalisierter Zellulose. (Zeitschrift für ang. Chemie 1912 S. 1467.)

Verfasser haben vergleichende Azetylierungen von Zellulose, Hydrozellulose und alkalisierter Zellulose mittels Chlorzink und Schwefelsäure ausgeführt und die entstandenen Azetate auf Löslichkeit in Alkohol, Azeton, Chloroform, auf Drehungsvermögen und Essigsäuregehalt untersucht. Sie verwendeten Watte, Hydrozellulose nach Girard, welche durch Tränken von Watte mit 3%iger Schwefelsäure, Abpressen auf ihr doppeltes Gewicht, Trocknen an der Luft, 6stündigem Erhitzen in verschlossener Flasche auf 70° C. und Auswaschen mit Wasser hergestellt war, ferner alkalisierte Zellulose, erhalten durch 48 bezw. 72stündiges Erhitzen von Zellulose mit 25%iger Natronlauge. Zur Azetylierung mit Chlorzink wurden 5 g Zellulose mit einem Gemisch aus 25 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 2,5 g Chlorzink bei 70° C. behandelt, die Azetate in Wasser gegossen, zerkleinert und mit Wasser ausgewaschen. Die Triazetate waren in Alkohol fast unlöslich. Bei längerer Einwirkung des Azetylierungsgemisches sinkt die Löslichkeit in Chloroform und steigt die Löslichkeit in Azeton.

	Löslichkeit in Chloroform bei einer Einwirkungsdauer des Azetylierungsgemisches von				Löslichkeit in Azeton bei einer Einwirkungsdauer des Azetylierungsgemisches von			
	2 Std.	5 Std.	20 Std.	65 Std.	2 Std.	5 Std.	20 Std.	65 Std
	%	%	%	%	%	%	%	%
Watte . .			89,1	74,2			5,6	21,7
Hydrozellulose . .	76,0	75,8	63,1	36,2	18.9	19,6	32,8	56,2
Alkalisierte Zellulose .	67,2	49,9			27,1	39,5		

Die azetonlöslichen Anteile sämtlicher Azetate gaben entweder sehr spröde oder gar keine zusammenhängende Films.

Bei der Azetylierung mit Schwefelsäure wurden 5 g Zellulose mit einem Gemisch aus 25 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g = etwa 1% Schwefelsäure bei Zimmertemperatur behandelt. Nach 48stündiger Azetylierungsdauer von Watte und Hydrozellulose werden Triazetate erhalten, welche in Alkohol fast unlöslich, in Chloroform zu 70—75% und in Azeton zu 20—25% löslich sind.

Bei der Prüfung der Azetate in Chloroformlösung ergab sich, daß die azetonlöslichen Anteile der Azetate aus alkalisierter Cellulose dasselbe Drehungsvermögen (α/D = —20,5 bis —22) wie die chloroformlöslichen Anteile der Azetate aus Watte, Hydrozellulose und alkalisierter Zellulose haben, daß aber die azetonlöslichen Anteile der Azetate aus Watte und Hydrozellulose erheblich niedriger polarisieren (—17,3 bis —17,8).

Die Bestimmung der Essigsäure in den Azetaten kann durch Verseifung mit kalter 50 volumprozentiger Schwefelsäure oder mit kalter $^1/_2$ normal alkoholischer Kalilauge ausgeführt werden. 1 g Azetat bleibt mit 10 ccm 50 volumprozentiger Schwefelsäure unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen. Mit Wasser wird auf 100 bis 120 ccm aufgefüllt, in einer Retorte im Dampfstrom 4 Stunden so destilliert, daß in 1 Stunde 500—600 ccm Flüssigkeit übergehen, das Destillat in $^1/_5$ normal Natronlauge aufgefangen und mit $^1/_5$ normal Salzsäure zurücktitriert. Zur alkalischen Verseifung wird 1 g Zelluloseazetat mit 20 ccm Alkohol aufgeweicht, 20 ccm $^1/_1$ normal wässerige Kalilauge zugegeben, nach 24 Stunden mit Schwefelsäure neutralisiert, 5 g Weinsäure zugegeben und im Dampfstrom 4 Stunden destilliert. Glucose- und Zellobioseazetat sind schon nach 6 Stunden völlig verseift. Die Ergebnisse stimmen mit der sauren Verseifung überein. Die vorstehend beschriebenen Azetate sind Zellulosetriazetate (berechnet 62,5% Essigsäure) mit Ausnahme des aus Watte durch 65stündiges Azetylieren mit Chlorzink erhaltenen azetonlöslichen Azetats, welches 64,5% Essigsäure enthielt. Bei weitergehender 24stündiger Azetolyse bei 70° C. mit 2% Schwefelsäure entstehen alkohollösliche Azetate, welche in Azeton wenig, in Chloroform unlöslich sind. Sie bestehen zum großen Teil aus kristallisierendem Zellobioseoktazetat. Die Drehung der Polarisationsebene ist von links nach rechts übergegangen. Zellobioseoktazetat polarisiert (α/D = + 42°). Bei weiterer Azetolyse entsteht Dextrosepentaazetat.

Piest.

Manfred Ragg: Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Lack- und Farben-Industrie im 2. Halbjahr 1911. (Farben-Zeitung 1912, XVII. S. 1591).

I. Allgemeines (Bestimmung der Deckfähigkeit, Farben mit desinfizierender Wirkung, Bleivergiftungen, Giftigkeit des Benzols, Terpentinöls etc., „Terpentinkrätze" u. a. m.) II. Fette, trocknende Oele, Lacke, Firnisse und Sikkative. (Untersuchung, Zusammensetzung etc. des Sojabohnenöls, fette Koniferenöle, Trockenwirkung der seltenen Erden, Kobalttrockner und perillaölsaures Blei, fette Oele als Ersatz des Leinöls usw.) III. Harze und Lösungsmittel. (Schellackanalyse, Lösungsmittel für Kopale, Kolophonium und seine Bestimmung in Fetten, quantitative Bestimmung von Kolophonium in Rückständen der Steinkohlendestillation, finnisches Terpentinöl, Harz- und Terpentinöl aus Kiefernholz. Prüfung von Lackbenzin etc.) IV. Anorganische Körperfarben (Verfahren zur ununterbrochenen Herstellung von Bleiweiß, Gewinnung von Zinkoxyd, Herstellung von Chromfarben, Analysengang von Chromfarben, Ultramarinfabrikation, Körperfarben mit besonderer Deckkraft, Verhalten der Körperfarben während des Trocknens u. a. m.) V. Farblacke und ähnliches (Azofarbstoffe zur Herstellung lichtechter roter Lacke, blaurot gefärbter Monazofarbstoff, gelber Monazofarbstoff, Verschießen von Farbstoffen, Beurteilung der Lichtechtheit u. a. m.) VI. Oelfarben, Wasserfarben, Farbenentfernungsmittel u. dgl. (analytische Entölung von Oelfarben, Verdicken von Leinölfarben, Oelfarbenspachtel, Leim- und Wasserspachtel, Eisenschutzfarbe, Entfernen von Farben von Holz usf.) F. Z.

Die Farben für Seifen, Parfümerien etc. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1827).

Beim heißen Färben der Seife werden die Farbstofflösungen direkt in den Kessel gegeben, beim Kalt-Färben werden diese den dünnen, trockenen Seifenspänen zugesetzt, indem beide in einer Mischmaschine gemeinsam bis zur Erreichung der gewünschten Farbstärke rotieren. Bei erstgenannter Methode verschwindet die Farbe bei manchen Ausfärbungen anscheinend gänzlich, um aber beim Erkalten wieder aufzutreten. Von Farbstoffen werden benützt für Gelb: Säuregelb, Echtgelb, für Braun: Vesuvin, Echtbraun, für Rot: Rhodamin, Brillant croceïn, für Grün: Malachitgrün, Brillantgrün, für Blau: Patentblau, Ketonblau, für Violett: Säureviolett, Transparentviolett. Auch für Parfümerien, Zahntinkturen usw. werden eine große Menge praktisch gut verwendbarer Farben angeführt.

F. Z.

Die in der Papierfabrikation verwendeten Farben. (Farben-Zeitung 1912, XVII, S. 1652).

Außer zur Hervorbringung gewisser Nuancen dienen speziell anorganische Farben auch häufig als eine Art Füllmasse. Sie müssen weich und sandfrei sein, sich mit Wasser leicht und vollkommen verteilen und dabei von solcher Feinheit sein, daß sie in die feinsten Poren eindringen und damit eine gleichmässige Anfärbung durch die Masse gewährleisten. Die auch wegen ihrer Billigkeit und ihrer diesbezügl. guten Eigenschaften besonders geschätzten, tonigen Erdfarben sind: Ocker, Umbra, Bolus, Eisenoxydrot, Erdschwarz, grünliche Tonarten u. a. m. Es werden dann eine große Anzahl Teerfarbstoffe angeführt, die zum Färben des Papieres direkt Verwendung finden und die wegen ihrer Billigkeit in der Anwendung für normale Zwecke den Teerfarblacken vorgezogen werden. Zum Schluß werden einige patentierte Färbeverfahren von fertigem Papier, sowie das Färben des fertigen Papiers mit unlöslichen Körperfarben erwähnt.

F. Z.

D. Spence: Beiträge zur Chemie des Kautschuks IV. Einfluß niederer Temperaturen auf die Geschwindigkeit der Heißvulkanisation und die Nachvulkanisation. (Zeitschrift f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **10**, S. 299—306 [1912].)

Schon 1900 behauptete J. Minder (Gummiztg. **14**, S. 248, 1900), daß Vulkanisation des Kautschuks mit Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Seine Untersuchungsmethoden sind aber nicht einwandfrei und die erhaltenen Resultate unvollständig. C. O. Weber (The Chemestry of India Rubber London 1902 S. 106) dagegen war der Meinung, daß dies nicht der Fall sei. F. W. Hinrichsen (Koll. Zeitschr. **8**, S. 245 1911) stellte auf Grund von Versuchen fest, daß bei Temperaturen oberhalb 70° C. die Menge des nicht extrahierbaren Schwefels zunimmt. Ein gleiches Resultat erhielt er mit einer ähnlichen Probe, die dem Sonnenlicht ausgesetzt blieb. Spence macht darauf aufmerksam, daß irgendeine der gewöhnlichen Mischungen, wie sie in Kautschukfabriken vorliegen, sich Temperaturen gegenüber, die bedeutend höher sind als die Lufttemperatur, sehr indifferent verhält. Eine Mischung kann solchen Temperaturen während ziemlich langer Zeit ausgesetzt werden, ohne daß auch nur eine einigermaßen bemerkbare Vulkanisation (im chemischen Sinne) stattfindet. Es ist ihm nie gelungen, eine meßbare Vulkanisation festzustellen, bevor der eigentliche Vulkanisationsprozeß einsetzte, mit Ausnahme von Fällen, wo mit schnell vulkanisierenden Mischungen gearbeitet wurde, und diese beim Durchpressen durch die Schlauchmaschine oder den Kalander überhitzt und „totgebrannt" wurden. Es handelte sich dann aber um Temperaturen von nicht unter 80° C. Freiwillige Vulkanisation oder Nachvulkanisation von Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur konnten nur in unrichtig gewählten oder übervulkanisierten Mischungen festgestellt werden. In einer aus Parakautschuk und Schwefel hergestellten und richtig vulkanisierten Probe konnte nach sechsjähriger Lagerung praktisch der gleiche Wert des gebundenen Schwefels festgestellt werden, als die Probe anfänglich enthielt. Die Arbeit des Verfassers umfaßt zunächst eine Untersuchung der sogen. „Nachvulkanisation" des Kautschuks. Unvulkanisierte und vulkanisierte Proben wurden mehrere Monate verschiedenen atmosphärischen Bedingungen und Temperaturen ausgesetzt, und die stattfindenden Zustandsänderungen durch vollständige Analyse bestimmt. Ferner wurden zwei richtig gewählte Mischungen während neun Tagen in Thermostaten dem Einfluß von Temperaturen von 50°, 65°, 80°, 95° und 110° unterworfen und die während 1, 3, 6 und 9 Tagen bewirkte Vulkanisation durch Analyse bestimmt. In der ersten Versuchsreihe wurden zwei typische, repräsentative Mischungen untersucht. Die erste bestand aus gut gereinigtem Kautschuk und Schwefel. Sie vulkanisierte langsam, zersetzte sich aber schnell. Die zweite vulkanisierte schnell und bestand ebenfalls aus Kautschuk und Schwefel. Sie zeigte nach langer Lagerung keine Spur von Zersetzung. Die Versuche mit der zweiten Mischung ergaben, daß die während einer Zeit von drei Monaten stattfindende Vulkanisation in einer den gewöhnlichen atmosphärischen Bedingungen ausgesetzten Probe sehr gering ist, gleichgültig, ob diese dem Sonnenlicht ausgesetzt war, oder im Dunkeln aufbewahrt wurde. In all diesen Proben konnte keine Zersetzung wahrgenommen werden. Die Aenderungen im Gehalt an nicht extrahierbarem Schwefel in unvulkanisierten, untervulkanisierten und normal vulkanisierten Proben sind verschwindend klein. Die übervulkanisierten Proben und alle die, die im Thermostat einer Temperatur von 40° C. ausgesetzt waren, zeigten eine geringe, wenn überhaupt wahrnehmbare Zunahme des gebundenen Schwefels. Diese Zunahme ist jedoch äußerst gering, mit Ausnahme der übervulkanisierten Proben, wo sich wahrscheinlich teilweise Autoxydation und Zersetzung eingestellt hatte. Ganz anders war das Untersuchungsergebnis der I. Mischung, bei der Zersetzung auftrat. Obgleich ihre Vulkanisationsgeschwindigkeit klein war, war hier eine meßbare, in einigen Fällen sogar bedeutende Zunahme des nicht extrahierbaren Schwefels wahrzunehmen. Diese Zunahme war unbedeutend in unvulkanisierten Proben und am ausgesprochensten in denen, die einer Temperatur von 40° C. ausgesetzt waren. Alle diese

Proben, mit Ausnahme des unvulkanisierten Materials, befanden sich im Zustande erheblicher Zersetzung, wie durch mechanische Versuche und Ermittlung des Harzgehaltes festgestellt werden konnte. Die zweite Versuchsreihe mit Proben, die bis zu neun Tagen in Thermostaten bei verschiedenen Temperaturen aufbewahrt wurden, ergab, daß die Vulkanisation bei 50 – 60° C. so gering ist, daß ihre Ausdehnung sogar nach neun Tagen kaum bestimmbar ist, während die bei 80° C. im gleichen Zeitraum ganz bedeutend ist. Die aus der zweiten Versuchsreihe erhaltenen Kurven erwecken den Anschein, daß irgendwo in der Nähe von 60° C. eine „Reaktionstemperatur" liegt, und daß die Vulkanisation bei Temperaturen, die darüber liegen, sehr schnell vor sich geht, während bei Temperaturen unterhalb der Reaktionstemperatur praktisch keine Vulkanisation stattfindet. Ki.

R. Ditmar: Einiges über verschiedene Guttaperchasorten mit besonderer Berücksichtigung der Tjepetir-Guttapercha. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloïde **10**, S. 233–238 [1912].)

Die für die Kabel-Industrie verwendete Guttapercha wird nach W. Burck von Bäumen gewonnen, die zur Familie der Sapotazeen gehören, nämlich der Gattung Palaquium von der Pal. oblongifolium, Pal. borneensis und Pal. gutta die beste Guttapercha liefern. Diese Bäume kommen hauptsächlich in Niederländisch-Indien vor. Die Guttapercha findet sich nicht nur in der Rinde, sondern auch in den Blättern der Bäume. Die Rinde enthält ungefähr 5% Guttapercha, wovon 3% Gutta sind. Die frischen Blätter der besseren Arten enthalten ca. 10% Guttapercha mit 5% Gutta auf Trockensubstanz bezogen. Ein Teil des Latex wird durch Einschnitte aus der Rinde gewonnen. Die Blätter werden zu einem Brei vermahlen, der dann mit Wasser ausgekocht wird. An der Oberfläche scheidet sich die Guttapercha ab. Ein 15–20jähriger gefällter Baum liefert ca. 400 g Guttapercha. Die Samenkörner der Bäume enthalten ein Fett, das sich sehr gut für technische Zwecke verwerten läßt. Die Tjepetir-Guttapercha kommt in Form von Platten in den Handel. Sie hat ein hellbraun grünliches Aussehen und ist ausgezeichnet rein, so daß sie nicht gewaschen werden braucht. Das Kilo dieser Sorte kostet 9½ Mark. Die Analyse einer solchen Platte ergab: Asche 1,14%, organische Verunreinigung 7,71%, Wasser 5,08%, Reingutta 74,98%, Harz 11,09%. Die Harze der Guttapercha lassen sich mit Azeton nur sehr schwer extrahieren. Der Verfasser hält die Extraktion mit Essigäther für vorteilhafter und nimmt die Extraktion im Soxhletkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler unter dreimaligem Wechsel des Essigäthers einen ganzen Tag lang vor. R. Ditmar unternahm eine eingehende Untersuchung von Handelsguttaperchasorten und zwar von Tjepetir, weißer Ceylon-Plantagen-Guttapercha, Gulai prima, Gulai secunda, Akassa, Siak und Penang. Die Harze der Guttapercha bestehen aus Alban, Albanan und Fluavil, von denen Fluavil in kaltem Alkohol, Alban jedoch nur in heißem löslich ist. Der Rückstand dieser Behandlungsmethode ist das Albanan. Die Wasserbestimmung in der Guttapercha geschieht durch Vakuumtrocknung dünner Felle bei 60° C. über Chlorkalzium. Der organische Schmutz wird durch Zentrifugieren der Chloroform- oder Benzollösung der Guttapercha abgeschieden und nach Waschen mit Benzol und Abfiltrieren im Goochtiegel bei 103° C. getrocknet und gewogen. Durch Veraschen desselben erhält man die anorganischen Bestandteile. Ferner nahm der Verfasser noch Viskositätsmessungen und Bestimmungen des Erweichungspunktes vor. Er beschreibt die Apparate mit denen diese Versuche angestellt wurden. Die Versuche ergaben, daß im Gegensatz zu der Annahme von A. Tschierch der Fluavilgehalt der Guttapercha den Wert derselben nicht herabsetzt, und daß ein höherer Gehalt an Alban und Albanan den Handelswert der Guttapercha vermindert. Dennoch hat ein gleichmäßiges Fallen des Gehaltes an Alban und Albanan nicht eine gleichmäßige Preisverringerung zur Folge. Je größer im allgemeinen der Harzgehalt wird, desto tiefer liegt der Erweichungspunkt. Natürlich spielt die Polymerisationsstufe auch eine große Rolle in Bezug auf den Erweichungspunkt. Der Erweichungspunkt ist für die Praxis wichtig, während die Viskositätsmessungen für den Praktiker wertlos sind. Ki.

R. Ditmar: Welchen praktischen Wert haben mechanische Prüfungen des Kautschuks. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide **10**, S. 238–242 [1912].)

Der Verfasser hält eine mechanische Prüfung des Kautschuks für unmöglich, da sich ein Kolloïd, wie es der Kautschuk ist, in seinen mechanischen Eigenschaften von Tag zu Tag ändert, und die durch mechanische Prüfungen erhaltenen Resultate keinen Dauerwert haben. Für ein Kolloïd gibt es keine Konstanten, die den Zustand des Kolloïds dauernd charakterisieren können. Durch Aufstellung von Normalien für die Gummiindustrie, wie man es in neuerer Zeit geplant hat, befürchtet der Verfasser schwere Schädigungen für die Industrie. Ki.

R. Becker: Die Bromidbestimmung des Kautschuks nach Hübener. (Gummiztg. **26**, S. 1503 [1912].)

Der Verfasser beobachtete, daß der nach Hübener erhaltene Bromkautschuk nicht vollständig in Chloroform löslich ist, wohl aber in einem Gemisch von Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Nach Budde bromierter Kautschuk zeigt diese Eigenschaft nicht. Je mehr überschüssiges Brom bei der Bromierung zugegen war, desto größer war die in Chloroform unlösliche Menge an Bromkautschuk. Der chloroformunlösliche Körper hat schmierige Beschaffenheit und ähnelt im Aussehen nicht angegriffenem Kautschuk. Trotz wiederholter Bromierung war der Körper chloroformlöslich nicht zu gewinnen. Der Verfasser schreibt die Erscheinung dieser Substanz, die auf das Resultat der Analyse nach Hübener bedeutenden Einfluß haben kann, der zu innigen Berührung des Kautschuks mit der Bromflüssigkeit zu. Der Temperatur muß man nach der Ansicht R. Beckers eine nur untergeordnete Rolle bis zu gewissen Grenzen zuschreiben. Er hält es für das Beste, „das Brom in ein besonderes Gefäß aus Porzellan zu bringen, das etwa 5–10 mm vom Boden feinsiebartig durchlöchert und mit einem eingeschliffenen Deckel gut verschlossen ist. Das Bromaufnahmegefäß wird aus dem Becherglase herausgenommen werden müssen, wenn nach fortgeschrittener Bromierung der gepulverte Bromkautschuk in das Glas zurückgegeben wird." Ki.

F. Frank und E. Marckwald: Der Fischgummi. (Gummiztg. **26**, S. 1498–1499 [1912].)

Die Verfasser erhielten Proben eines neuen Produktes zugesandt, das in den Tageszeitungen etc. von sich reden machte und den Namen Fischgummi trägt. Nach gemachten Mitteilungen sollen aus Seefischen diverse Eiweißstoffe zu Heil- und Nährzwecken, Guano und Kautschukersatzmittel erhalten werden. Die eingesandten Proben wurden hergestellt aus 25% Guayule, mit 75% Fischgummi vermengt und dann die Hälfte dieser Mischung mit 43% Zinkweiß, 1% Kalzium und 6% Schwefel versetzt. Nach Untersuchung der Verfasser hat das Produkt in seiner heutigen Beschaffenheit nicht den geringsten Wert. Ki.

K. Gottlob: Ueber synthetischen Kautschuk. (Gummiztg. **26**, S. 1546–1548 u. folgende [1912].)

Kritische Behandlung des gleichnamigen Buches von Prof. Kondakow, Dorpat. Ki.

S. Frankenburg: Die Geschichte der Kautschukindustrie. (Journ. Chem. Soc. Chem. Ind. 31 S. 416–418 [1912]).

Die ersten Angaben über Kautschuk finden sich in einem von Antonio de Herrara y Tordesillas herausgegebenen Werke (Madrid 1601–1615). Er beschreibt die Reisen der Kastilier von 1492–1554 und erwähnt, daß die Eingeborenen Haytis mit Bällen spielten, die aus dem Gummi eines Baumes bestanden. Ferner teilt er bei der Eroberung Mexikos mit, daß die Kastilier Bäume fanden, die die Eingeborenen anschnitten und so eine Milch erhielten, die sich selbst in „einen weißen Gummi mit einem angenehmen Geruche" verwandelte. Juan de Torquemada gab 1615 in seinem Buche „The Indian Monarchy" eine genaue Beschreibung dieses Baumes „Ule qua huitl" (Castilloa elastica) sowie des Verfahrens, das die Indianer anwendeten, um den Gummi zu sammeln. 1736 gelangte der erste Kautschuk durch Lacondamine von Brasilien nach Europa, der auch später die Hevea an den Ufern des Amazonas fand. Die Eingeborenen nannten den Kautschuk dieses Baumes „Cahucha", auch war ihnen die wasserdichtende Eigenschaft desselben bekannt. 1762 entdeckte der französische Botaniker Fusset Aublet Kautschukbäume in Französisch-Guiana und nannte sie Hevea Guyanensis und 1765 fand sein Landsmann Cossigny solche auf Madagaskar. 1761 fanden Hérissant und Macquer im Terpentinöl ein Lösungsmittel für Kautschuk. 1770 benutzte Priestley als erster den Kautschuk zum Radieren. 1798 fand J. Howison den Kautschukbaum Urceola elastica in Penang und wenig später Roxburgh Ficus elastica in Assam. 1791 ließ sich Samuel Peal ein Verfahren patentieren, nach dem eine Lösung von Kautschuk in Terpentinöl mit einer Bürste auf Stoff aufgetragen wurde und so das Gewebe wasserdicht wurde. Das nächste Patent wurde am 29. April 1820 von Thomas Hancock genommen, das sich auf die Herstellung elastischer Artikel für Bekleidungs- und andere Zwecke erstreckte. 1823 eröffnete Charles Macintosh die erste Kautschukwarenfabrik in Glasgow, in der er nach einem patentierten Verfahren wasserdichte Artikel herstellte. Diese Fabrik wurde später nach Manchester verlegt und besteht noch jetzt unter der Firma Charles Macintosh and Co. 1826 konstruierte Hancock die ersten Kautschukbearbeitungsmaschinen. Hancock fabrizierte in der nun folgenden Zeit elastische Kautschukartikel wie Strumpfbänder, Gürtel etc. Etwa um die gleiche Zeit fertigte sein Bruder John Hancock Kautschukschläuche an, besonders für Brauereien. Derselbe errichtete 1828 eine Fabrik elastischer Gewebe in Paris. 1832 beobachtete der deutsche Chemiker Lüdersdorf, daß Schwefel dem in Terpentinöl gelösten Kautschuk die Klebrigkeit nahm. 1839 fand Nelson Goodyear ein Verfahren, um die Nachteile der bisher hergestellten Kautschukwaren zu beheben, sie nämlich gegen Hitze und Kälte widerstandsfähig zu machen. Sein Mitarbeiter Nathaniel Hayward legte zufällig eine Mischung von Kautschuk und Schwefel auf einen heißen Ofen und nahm wahr, daß der Kautschuk elastisch wurde und diese Eigenschaft auch behielt, wenn er den Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde. Auf dieses Vulkanisationsverfahren nahm Goodyear 1844 ein amerikanisches Patent. 1843 hatte Hancock ein englisches Patent auf ein ähnliches Verfahren erhalten. 1846 ließ sich Alexander Parkes den Prozeß der Kaltvulkanisation patentieren, nach welchem Kautschukartikel in eine Lösung von Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff eingetaucht wurden. In der Folgezeit entwickelte sich die Kautschukindustrie mehr und mehr. Der Kautschuk wurde als Ledererersatzstoff für Dampfklappen, Türfedern, Eisenbahnpuffer und Druckwalzen verwendet. 1850 konstruierte der Schiffsleutnant Halkett ein zusammenlegbares Kautschukboot. 1886 wurde ein Verfahren zum Bedrucken von Kautschukstoffen patentiert, und gleichzeitig wurde ein Verfahren erfunden zur Entfernung des schlechten Geruches wasserdichter Stoffe. Um diese Zeit wurde auch das Fahrrad populärer und das Aufkommen des Luftreifens beförderte ebenfalls die Kautschukindustrie. In gleichem Sinne wirkte die gewaltige Entwicklung der elektrotechnischen Industrie. Danach kam das große Emporblühen des Automobilbaues, so daß im An

fang 1910 eine zeitweilige Stockung der Kautschukzufuhr eintrat. Infolgedessen stiegen die Preise für Parakautschuk in kaum 18 Monaten von 2 sh 9 d auf 12 sh 6 d für das englische Pfund. 1830 betrug die Ausfuhr Amerikas an Kautschuk 25 t, 1850: 750 t, 1870: 1500 t, 1900/01 exportierte Para allein 27600 t und 1910/11 37500 t. Ki.

F. Frank und E. Markwald: Von der Kautschukzentralstelle für die Kolonien. (Gummiztg. 26, S. 1505—1507.) Jahresbericht.

Aus der Praxis der It-Plattenfabrikation. (Gummizeitg. 26, S. 1508—1509.) [1912.]

C. von Moos: Moderne Antriebsarten in Gummiwarenfabriken. (Gummizeitg. 26, S. 1549—1551 [1912.])

W. Faubel und E. Diller: Zur Kenntnis der Kautschukharze des Handels. (Gummizeitg. 26, S. 1587—88.)

Die Verfasser unterzogen einige Kautschukharze einer Untersuchung auf Schmelzpunkt, Asche, Säurezahl, Verseifungszahl und Bromzahl. Aus der Bromzahl berechneten sie die Jodzahl.

Chlorschwefelfaktis und Heissvulkanisation. (Gummizeitg. 26, S. 1594→95 [1912.])

Brauerschläuche und Flaschenscheiben. (Gummizeitg. 26, S. 1557—1560 [1912.])]

F. W. Hinrichsen: Bericht über den gegenwärtigen Stand der Kautschukanalyse. (Gummimarkt 6, S. 253--257 [1912.)] Ki

Bücher-Besprechungen.

Jubiläums-Festschrift der Hannov. Gummiwerke „Excelsior" A.-G., vorm. Hannov. Gummi-Kamm-Co. A.-G. in Hannover-Linden.

Im April dieses Jahres blickte die obengenannte Firma auf ihr 50jähriges Bestehen zurück. Die großartige Entwicklung des Unternehmens geht daraus hervor, daß im Gründungsjahre 80 Arbeiter und eine Kraftanlage von 6 Pf. genügten, während heute ein Heer von 3200 Arbeitern und über 5000 PS nötig sind. Die Festschrift bringt zunächst Angaben über die Geschichte der Firma, sodann eine Schilderung der glänzenden Jubiläumsfestlichkeiten. Die folgenden wissenschaftlich-technischen Schilderungen mit ihren zahlreichen Abbildungen sind von allgemeinem Interesse und geben gleichzeitig ein Bild des reichhhaltigen Fabrikationsprogramms der Firma: Geschichte und Gewinnung des Rohgummis, Verarbeitung des Rohgummis, Herstellung der Gummikämme, Hartgummiartikel, Pneumatiks, Gummipuppen, Spielbälle, chirurgische und sanitäre Artikel, Gummischwämme, Gummiabsätze etc. werden in anregender Weise besprochen.

Der zweite Teil der Festschrift bringt eine eingehende Schilderung (in Wort und Bild) der landschaftlichen und architektonischen Schönheiten von Stadt und Provinz Hannover; die vielen Abbildungen hervorragender Künstler, zum Teil in Farbendrucken wiedergegeben, sind besonders hervorzuheben. Die Festschrift läßt erkennen, auf welcher Höhe das stolze Unternehmen der „Excelsior-Werke steht. -s.

Zum 50jährigen Bestehen der Maschinenfabrik **Joh. Kleinewefers Söhne**, Krefeld, 1862—1912, hat die genannte Firma eine reich illustrierte Denkschrift herausgegeben, welche den Werdegang des Unternehmens in interessanter Weise schildert. Aus kleinen Anfängen hat sich die ursprünglich in einem Speicherzimmer betriebene Werkstatt durch Tüchtigkeit und Fleiß zu einem großen industriellen Werk entwickelt, das nach dem Tode des Begründers Anton Kleinewefers sen. von dessen Söhnen Wilhelm und Johannes Kleinewefers geleitet wird. Den Ausgangspunkt des Unternehmens bildeten Strumpfwebstühle; Ende der 70er Jahre wurde der Bau von Gaufriermaschinen aufgenommen, zunächst für Samt- und Seidenstoffe, dann auch für die Baumwollindustrie. Als späterhin infolge der Mercerisation und des Seidenfinischs immer größere und schwerere Maschinen für Baumwollstoffe nötig wurden, konnte sich das Haus Kleinewefers zu einer Weltfirma emporarbeiten. Die Leder- und Kunstleder-Industrie, in der eine gute, naturgetreue Narbenprägung die Hauptrolle spielt, gab der Fabrik ebenfalls Gelegenheit zu vielseitiger Betätigung. Für das Prägen von Kunstleder, Wachstuch etc. liefert die Firma neben den diesbezüglichen Maschinen die erforderlichen Gravuren in sehr schöner Ausführung, die Imitation der Naturvorlage wird durch ein neues Gravierverfahren erreicht; die mit dem Unternehmen verbundene Gravier-Anstalt hat sich besonders günstig entwickelt. Zu erwähnen ist auch die der Fabrik angegliederte Färberei verbunden mit Mercerisier-Anstalt, woselbst per Woche ein Quantum von ca. 70—80000 kg Garn mercerisiert, gebleicht und gefärbt wird. — Zu dem Konzern der Fabrik gehört das Stahlwerk Kleinewefers G. m. b. H., sowie eine unter der Firma Liesen & Co. betriebene Eisengießerei. — Die Zahl der in den verschiedenen Betrieben beschäftigten Arbeiter und Beamten beläuft sich auf etwa 700.

Festnummer des Wochenblattes für Papierfabrikation zu den Papiermachertagen in Straßburg i. E. am 11.—13. Juni 1912. — Herausgeber: Günther-Staib in Biberach a. d. Riß.

Diese schön ausgestattete Festnummer bringt außer 110 Seiten redaktionellen Text noch auf 80 Seiten eine Reihe von Beschreibungen von Maschinenfabriken, die von den betr. Firmen selbst verfaßt und mit Abbildungen und Tafeln reich illustriert sind. Diese Festnummer kann auch von Nicht-Abonnenten des „Wochenblattes für Papierfabrikation" zum Preise von Mk. 2.— bezogen werden.

Der Papierfabrikant. Fest- und Auslandsheft 1912.

Anläßlich der Papiermachertage in Straßburg i. E. hat der Verlag dieser rühmlichst bekannten internationalen Fachzeitschrift wieder eine Festnummer erscheinen lassen, die nach Inhalt und Ausstattung tatsächlich als ein „Dokument der rastlos fortschreitenden Entwicklung der deutschen Papiermacherei und der Hilfsindustrie" zu bezeichnen ist. — Das Heft kann einzeln vom Verlag Otto Elsner. G. m. b. H. in Berlin, S. 42, bezogen werden.

Das Zelluloid. Seine Fabrikation, Verwendung und Ersatzprodukte. Von **Masselon, Roberts** und **Cillard.** Uebersetzt, bearbeitet und erweitert von Dr. **Gustav Bonwitt.** — Berlin 1912, Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zweigniederlassung Berlin. — Preis 22 Mk., geb. 24 Mk.

Die Literatur über Herstellung des Zelluloids und dessen Verarbeitung zu Zelluloidwaren war bisher so gering, daß ein ausführliches Werk darüber einem wirklichen Bedürfnis entgegenkam. Das in französischer Sprache im Herbst 1910 erschienene Buch von Masselon, Roberts und Cillard wurde daher mit großem Interesse aufgenommen und besonders dankbar ist es zu begrüßen, daß nun eine neu bearbeitete und bedeutend erweiterte deutsche Ausgabe vorliegt.

Der erste Teil des Buches behandelt die Fabrikation des Zelluloids in folgenden Abschnitten: 1. Zusammensetzung. Geschichte. Eigenschaften. — 2. Nitrierierung der Zellulose. Theoretische Studie über die Nitrierbäder. — 3. Technische Nitrierung. — 4. Rationelle Nitrierung. — 5. Bleichen der Nitrozellulose. — 6. Trocknen der Nitrozellulose. — 7. Anfeuchten der Nitrozellulose. — 8. Färben des Zelluloids, — 9. Walzen und Pressen. — 10. Schneiden und Hobeln. — 11. Fabrikation der Röhren. Verwertung der Abfälle. — 12. Organisation einer Zelluloidfabrik. — 13. Laboratoriumsanalysen des Zelluloids. — 14. Physikalische (mechanische) Prüfung des Zelluloids. — 15. Wirkung äußerer Einflüsse auf Zelluloid. Entflammbarkeit. — 16. Vorsichtsmaßregeln und gesetzliche Bestimmungen für Zelluloidfabriken.

In den ersten sechs Abschnitten ist ein ausführliches Bild der Herstellung, des Bleichens und Trocknens der Nitrozellulose gegeben, welche letztere nun (in Form von Kuchen aus den Trockenpressen kommend) zerkleinert und dann mit Alkohol und Kampfer gemischt wird, um daraus eine Platte zu formen, die gewalzt und gepreßt Zelluloid gibt. Die Herstellung der gelatinierten Nitrozellulose-Kampfermasse wird im 7. Abschnitt als „Anfeuchten der Nitrozellulose" beschrieben, welche Ueberschrift nicht sehr glücklich gewählt erscheint. Im Text findet man dann Beschreibung der praktisch angewandten Misch- und Knetapparate, bei denen man zweckmäßig einen Ueberschuß an Alkohol anwendet, um vollständigere und raschere Gelatinierung zu erzielen, wobei man unter Vakuum arbeitet und den überschüssigen Alkohol wiedergewinnt. Nachdem in den ersten sechs Abschnitten der eine Bestandteil des Zelluloids, die Nitrozellulose, ausführlich behandelt wurde, wären vor Beschreibung des Mischens (hier „Anfeuchten" genannt) auch die anderen Materialien (Kampfer und Alkohol) etwas eingehender zu berücksichtigen gewesen, was in der französischen Ausgabe scheinbar ganz unterblieben ist. Bonwitt hat in dem neu hinzugefügten dritten Teil Mitteilungen über natürlichen und künstlichen Kampfer gebracht (S. 442—456), die zweckmäßig nach Seite 107 eingeschaltet würden; über Alkohol wäre dann auch einiges zu sagen. — Im achten Abschnitt werden die zur Erzielung gefärbten Zelluloids der Masse zuzusetzenden Mineralfarben oder organischen Farbstoffe, und praktische Färbevorschriften für Färbungen aus einem bezw. zwei Teilen, sowie die Anstellung von Färbeversuchen beschrieben.

Wichtig ist das Kalandrieren der Zelluloidmasse, bei welchem das noch anhaftende Lösungsmittel entfernt, sowie Nitrozellulose und Kampfer zwecks Erzielung einer vollkommenen Homogenität innigst zusammengewalzt werden; interessant ist das Kalandrieren gemischter Materialien, z. B. des Schildpatts, das aus einem braunen und einem transparenten Teil — je nach dem Muster im bestimmten Verhältnis — zusammengewalzt wird. Mittels hydraulischer Pressen werden dann die (erwärmten) Blätter zu einem kompakten Block vereinigt; die zur Anwendung kommenden Pressen werden beschrieben, sodann werden zwei Beispiele aus der Praxis mit Erwärmen auf 75° bezw. 90° mitgeteilt, ferner die Einrichtung der Preßstation. Diesem neunten Kapitel folgt dann das zehnte: Schneiden und Hobeln, wobei außerdem noch das Trocknen, Abrichten und Polieren beschrieben wird. Die Fabrikation von Röhren mit Hilfe von „Stuffing" genannten Apparaten, sowie die Verwertung der Abfälle, welche beim Schneiden entstehen, endlich die Gesamtorganisation einer Zelluloidfabrik sind in den folgenden drei Abschnitten enthalten. — Kapitel 13 bringt die chemischen Analysen (Salpeter-Schwefelsäuregemisch, Kampfer, Zelluloid, wobei das Zeißsche Eintauchrefraktometer zur Bestimmung des in Methylalkohol gelösten Kampfers besonders eingehend behandelt ist). — Ein besonderes Verdienst haben sich die französischen Autoren erworben, indem sie der physikalischen (mechanischen) Prüfung des Zelluloids ihre Aufmerksamkeit zuwandten und den Abteilungsvorsteher am Conservatoire national des arts et métiers, Herrn Breuil, zu ausführlichen, experimentellen Versuchen veranlaßten; das von letzterem zu Kompressions-, Zug-, langsamen oder wiederholten Biegungsversuchen, sowie Abnutzungsversuchen, Bestimmung des Reibungskoeffizienten und der Plastizität konstruierte Dynamometer sowie damit erzielte Resultate werden beschrieben; ferner die Apparate von Louis Schopper



in Leipzig zur Bestimmung der Festigkeit und Dehnbarkeit, sowie zur Prüfung gegen Zerknittern. In dem nächsten Abschnitt (XV) sind die klassischen Untersuchungen mitgeteilt, welche Prof. Will in der Zentralstelle der deutschen Explosivstoffabriken in Neubabelsberg über die Wirkung äußerer Einflüsse auf Zelluloid, insbesondere dessen Wärmebeständigkeit und Explosionsfähigkeit angestellt hat; weiterhin (Abschnitt XVI) folgen die Vorsichtsmaßregeln für Zelluloidfabriken.

Der zweite Teil des Werkes ist der Verarbeitung des Zelluloids zu Zelluloidwaren gewidmet. Wir erfahren zunächst Allgemeines über die Verarbeitung auf kaltem Wege und die auf warmem Wege, sowie die bei letzterer Arbeitsweise nötigen Vorrichtungen, wie Formen, Wärmetische und Platten, Pressen. — Der zweite Abschnitt behandelt die Herstellung von Zelluloidkämmen; eines der Hauptindustriezentren für diese Fabrikation ist Oyonnax im franz. Dept. Ain, wo der größte Teil der Einwohner von dieser Industrie lebt, die dort fast 6000 Personen beiderlei Geschlechts (vorwiegend in Heimarbeit) beschäftigt; die dort üblichen Fabrikationsverfahren werden ausführlich besprochen und besonders auch die von der Firma Claussner in Nürnberg konstruierten Dubliermaschinen geschildert. — Aus Zelluloid werden, besonders in Deutschland in größerem Umfange, Griffe und Stiele für Stöcke und Schirme angefertigt; die Herstellung derselben wird im nächsten Abschnitt behandelt. — Hohlkörper aus Zelluloid werden je nach ihrem Verwendungszweck auf drei verschiedene Arten hergestellt: durch Stanzen, Gießen und Blasen. Durch Stanzen verfertigt man die verschiedensten Kästchen, Büchsen, Bürstenstiele, Seifenbehälter, Bälle, Spielzeug; durch Blasen fertigt man Puppen an, Tiere, Schirm- und Stockgriffe, Serviettenringe, Fahrradgriffe; gewisse Spielsachen sowie zweiteilige oder massive Stock- und Schirmgriffe werden gegossen. Abschnitt IV bringt eine Reihe einschlägiger Verfahren. — Die Fabrikation der sog. Gummiwäsche, die richtiger als Zelluloidwäsche zu bezeichnen wäre, hat (besonders in Deutschland) enorme Ausdehnung angenommen; es sollen in Europa täglich für diesen Zweck 2000 bis 2500 kg Zelluloid verarbeitet und hieraus 400 bis 500 Dutzend Kragen, Manschetten etc. hergestellt werden. Für die Verarbeitung, welche im fünften Abschnitt geschildert wird, wendet man ein spezielles, durch Zusatz von Rizinusöl weichgemachtes Zelluloid an, dem zur Erzielung einer vollkommen weißen Farbe Zinkweiß zugefügt wird. Kurz erwähnt ist noch die Dauerwäsche, welche durch Eintauchen gewöhnlicher Zeugwäsche (wie Kragen, Manschetten) in einen Zelluloidlack und nachheriges Trocknen hergestellt wird. — Eine Reihe kleinerer Fabrikationen, Herstellung von Klischees, Stempeln, künstlichen Gebissen, Phonographenwalzen, Grammophonplatten ist im nächsten Abschnitt behandelt. — In Gablonz in Böhmen findet man als bedeutenden Industriezweig die Herstellung von Zelluloid-Perlen, die durch Zerschneiden, Bohren, Fassonieren und Polieren erhalten werden; da Oesterreich bis vor kurzem keine Rohzelluloidfabrik hatte, so mußten jährlich ungefähr für fünf Millionen Mark Zelluloid importiert werden, wovon mehr als die Hälfte zu Perlen verarbeitet wurde; auch die Herstellung von Zelluloid-Knöpfen wird in dem 7. Abschnitt behandelt. — Weiterhin finden wir (in Abschnitt VIII und IX) die Fabrikation der Lösungen und Lacke aus Zelluloid, sowie das Ueberziehen von Gegenständen mit Zelluloid (undurchlässige Gewebe, Kunstleder, Ueberziehen mit Zelluloidfolien, Haken und Agraffen). — In der Photographie wurde die große Zerbrechlichkeit sowie das große Gewicht des Glases, auf welchem die lichtempfindliche Schicht der photographischen Platte ruht, von den Verbrauchern störend empfunden und ließ das Bedürfnis nach einem Ersatz hiefür aufkommen; besonders geeignet erwies sich das Zelluloid, da hierauf erzeugte photographische Schichten zusammenrollbar, bedeutend leichter wie Glas und dabei vollkommen unzerbrechlich sind. Zu den Plan- und Rollfilms für photographische Zwecke kam dann die große Industrie der Films für kinematographische Zwecke; ein Hauptsitz der Filmerzeugung ist Rochester in den Vereinigten Staaten, neuerdings auch Deutschland. In Abschnitt X finden wir Näheres über die interessante und wichtige Fabrikation, besonders ausführlich ist die Herstellung der Kinofilms behandelt. — Bei den Zelluloidwaren, besonders den Phantasie- und Luxusartikeln, spielt die Dekoration oft eine große Rolle; Angaben über Polieren, Färben der fertigen Produkte, Firnissen, Prägen, Vergolden, Inkrustationen finden wir im elften Abschnitt, während das folgende Kapitel noch einige Verwendungsarten des Zelluloids (für Operngläser und Brillen, für Haarnadeln, orthopädische Apparate etc.) berücksichtigt — Die deutsche Zelluloidindustrie hat im Verlauf von 30 Jahren einen solchen Aufschwung erreicht, daß ihr Umsatz heute etwa 80 Millionen Mark beträgt; die näheren statistischen Angaben über die Zelluloidindustrie des Abschnitts XIII dürften daher interessieren.

Der dritte Teil des Buches ist speziell für die deutsche Ausgabe von Dr. Bonwitt neu verfaßt; er enthält: 1. schwer entzündliches Zelluloid, d. h. Massen aus Nitrozellulose und Kampfer mit Zusätzen von solchen Stoffen, welche die Verbrennung und Entzündung herabsetzen sollen; 2. zelluloidartige Massen, bei denen beide Komponenten des Zelluloids ganz oder teilweise ersetzt sind (Kampferersatzmittel, Azetyl- und Formylzellulose); 3. zelluloidähnliche Massen, deren Komponenten in der Regel weder aus einem Zelluloseester noch aus Kampfer oder Kampferersatzmitteln bestehen, die aber für gewisse Verwendungszwecke dem Zelluloid ähnliche Eigenschaften besitzen. Mit Rücksicht auf die vielen Erfindungen auf diesem Gebiete wurde die Patentliteratur stark berücksichtigt und finden wir etwa 330 Patente (amerik., engl., deutsche und französ.) referiert. — Einen Hauptbestandteil des ganzen Buches bilden aber die 183 Abbildungen der in der Praxis benützten Arbeitsmaschinen, -Einrichtungen und Hilfsmittel.

Alles in allem liegt also ein Werk vor, das freudig zu begrüßen ist und von weiteren Kreisen mit großem Danke aufgenommen werden wird. Escales.

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

D. R.-Patent Nr. 248592 vom 8. I. 1911. Hide-Ite-Leather Company, Eingetragene Genossenschaft in Boston (V. St. A.). Verfahren zur Herstellung von Kunstleder unter Verwendung von Lederabfällen. Vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Kunstleder bzw. von Tafeln aus Kunstleder und besteht im wesentlichen darin, durch Behandlung von Lederabfällen eine Masse von feinverteilten nichtfaserigen amorphen Teilchen herzustellen, welche als Füllmaterial und als wasserdicht machendes Mittel für eine Grundmasse dienen soll, die ihrerseits wiederum aus zerkleinertem, faserigen Leder besteht. Dieses Füllmaterial von nichtfaserigen Bestandteilen wird innig mit der faserigen Ledergrundmasse vermischt oder vollkommen darin verteilt. Gegebenenfalls kann man zu der Masse nichtfaseriger Teilchen oder auch zu der Masse faseriger Teilchen ein geeignetes Mittel hinzufügen und dieses mit der Masse innig vermischen, um dem Produkt eine erhöhte Wasserdichtigkeit zu verleihen. In der Praxis hat sich das folgende Verfahren vorzüglich zur Gewinnung von wasserdichtem Kunstleder bewährt. Etwa 680 kg Lederabfälle werden in einer Maschine zerkleinert. Während dies geschieht, wird das zum Wasserdichtmachen benutzte Füllmittel wie nachstehend hergestellt. Etwa 136—225 kg Lederabfälle werden in einen mit Rührwerk und Einrichtungen zum Erhitzen des Inhalts ausgestatteten Kessel eingefüllt. Die Lederabfälle in diesem Kessel können aus Sohlleder oder Hackenleder bestehen und nennt man eine solche Masse „hartes Material", zum Unterschied von Abfällen aus Oberleder, die als „weiches Material" bezeichnet werden. Ehe man dieses harte Material in den Kessel einbringt, wird der letztere mit einer Lösung beschickt, die zweckmäßig aus 16 Kilogramm Natriumhydroxyd und 6,5 Kilogramm Kaliumhydroxyd in 1350 Liter Wasser besteht. Man kann auch Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd allein, also unter Weglassung des anderen Alkalis benutzen, obwohl ein Gemisch beider Alkalien vorzuziehen ist. Die Lederabfälle werden mit der Lösung im Kessel gemischt und gleichzeitig so lange erhitzt, bis sie vollständig aufgelöst sind, was gewöhnlich nach 15—30 Minuten der Fall ist. Es ist wichtig, daß das Leder vollständig gelöst ist, damit bei Zusatz des Fällungsmittels der Niederschlag in feiner Verteilung ausfällt und eine nichtfaserige Beschaffenheit hat, weil gerade darauf die wasserdichtmachende Eigenschaft des Füllmittels beruht. Zu der alkalischen Lederlösung setzt man ein geeignetes Fällungsmittel, beispielsweise 45 kg Aluminiumsulfat, welche Menge in der Regel genügt, um das Leder aus der alkalischen Lösung vollständig auszufällen. Das Aluminiumsulfat bewirkt nicht nur die Fällung, sondern härtet gleichzeitig den Niederschlag, und der Grad der Härte des Niederschlages bestimmt in gewissem Maße den Grad der Härte des Endproduktes, d. h. der künstlichen Ledertafeln. Die gefällte Masse wird dann in der Zerreißmaschine mit dem zerkleinerten Leder von faseriger Beschaffenheit vermischt, und das ganze 1—2 Stunden hindurch umgerührt, bis die Masse vollständig homogen geworden ist. Sie wird alsdann in die Vorratsbehälter gebracht, von wo man sie in bekannter Weise über die Naßpressen laufen läßt. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha).
(Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 248399 v. 24. III. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Polymerisation des in Kautschuk oder kautschukähnliche Substanzen überzuführenden Butadiens, seiner Homologen und Analogen. Die Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe läßt man mit oder ohne Zusatz von anderen die Polymerisation befördernden Mitteln in Gegenwart von Kautschuk bezw. dem Kautschuk nahestehenden Substanzen vor sich gehen. K.

D. R.-Patent Nr. 248484 vom 30. VIII. 1910. Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteine-Maatschappy in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Alkalialbuminaten. Die Albuminate werden mit einem Kohlehydrat, wie Stärke oder Zellulosehydrat, in Gegenwart von Alkali mit oder ohne Anwendung von Füllmaterial so lange geknetet, bis eine feste zähe Masse entstanden ist, worauf diese Masse getrocknet und unter starkem Druck in Formen gepreßt wird. Sind Gegenstände aus Alkalialbuminat und Stärke anzufertigen, so wird zuerst die Stärke mit geringen Mengen Alkali durchgeknetet, bis eine zähe, gallertartige Masse entsteht.

Beide Körper werden z. B. in einem Verhältnis von etwa drei Teilen Albuminat auf ein Teil Kohlehydrat zusammengebracht und mit Ammoniaklösung übergossen. Sobald unter der Einwirkung des Ammoniaks das Albuminat durchsichtig und plastisch wird, werden beide Körper tüchtig durchgearbeitet, wobei das Gemisch sich zuerst verflüssigt, dann aber bei fortgesetztem Kneten oder Rühren immer zäher wird. Das überflüssige Ammoniak wird abgegossen und die weitere chemische Reaktion vermittelt, indem man die Masse in einem luftdicht geschlossenen Gefäß stehen läßt. Die Zeit, während welcher die Masse der Einwirkung der Ammoniakdämpfe ausgesetzt wird, ist abhängig von den gebrauchten Mengen Albuminat und Kohlehydrat und von der Konzentration der verwendeten Ammoniaklösung. Ist die Masse zu einem festen zähen Klumpen geworden, so läßt man sie trocknen, um sie darauf durch starken Druck in Platten, Blöcke oder sonstige Formen zu pressen. Nach demselben Beispiele wird eine Masse aus Alkalialbuminat und Hydrozellulose gewonnen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 53321. Walter Kaprowski in Charlottenburg bei Berlin. Verfahren zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen aus faserartigem Material. Das Material (Zellstoff, Baumwollpapier) wird mit Metallsalzen zwecks Erzielung dauernder Elastizität und Widerstandsfähigkeit gegen Biegebeanspruchung behandelt und mit einem in langsame Bewegung versetzten, angefeuchteten Schleifmittel geschliffen, nachdem es der Einwirkung eines warmen oder kalten Luftstromes ausgesetzt worden ist. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 53430. Rubber Substitute (1910) Limited in London. Verfahren zur Herstellung einer Kautschukersatzmasse. Vorher mit einer Fettsäure (z. B. Buttersäure) getränkte Zellulose (insbesondere Baumwolle) und Schwefelchlorür werden einem vegetabilischen oder animalischen Oel beigemischt. Nach erfolgter Auflösung der Zellulose wird die Lösung neutralisiert. Eventuell wird in dem Oel ein Harz oder Gummi aufgelöst. K.

Schweizerisches Patent Nr. 54333. A. R. van der Burg, Schiedam (Niederlande). Herstellung eines Kautschukersatzes. Man erhitzt ein Gemisch von Holz- und Harzöl bis auf eine Temperatur von 260° C. K.

Schweizerisches Patent Nr. 54334. Ludwig Zinsser in Murr (O.-A. Marbach). Verfahren zur Herstellung von Kunstholz. Man schließt die in Getreidehülsen enthaltenen Eiweiß- und Stärkestoffe in bekannter Weise auf und bringt die zerkleinerten Hülsen zusammen mit dem freigelegten Klebstoff durch Pressung in Formen. K.

Französisches Patent Nr. 15217, Zusatz zu Patent Nr. 418347. Société Debauge & Cie. Unschmelzbarer, isolierender Lack. Azetylzellulose wird mit Hexachloraethan in Tetrachloraethanlösung behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 437000. Richard Hubert Pybus und Edgar Montagne Pybus. Verfahren zur Herstellung einer elastischen schwammartigen Substanz für geschlossene Räume. Zum Füllen von Luftschläuchen soll die Masse dienen, die durch die kombinierte Wirkung von Schwefelchlorür und eines geeigneten Karbonats auf vegetabilische, oxydable Oele entsteht. Hierbei verwendet man das Karbonat in Mischung mit einem neutralen Stoff (Mineralöl, Wachs, Paraffin usw.) K.

Französisches Patent Nr. 438743. Karl Scherrer. Verfahren zur Herstellung fester, elastischer Massen. Man erhitzt und komprimiert zerkleinerte Naphtholrückstände, nachdem man event. inerte Stoffe (Füllstoffe) und eine kleine Menge eines vegetabilischen Oeles zugesetzt hat. K.

Französisches Patent Nr. 438778. Georg Eichelbaum. Verfahren zur Verbesserung des Kautschuks. Kautschuk, Guttapercha, Balata u. dgl. werden dadurch verbessert, daß man den Milchsaft während oder nach der Koagulation mit Hydrosulfiten, Sulfoxylaten oder ihren Aldehyd- bezw. Ketonverbindungen behandelt. K.

Französisches Patent Nr. 439101. Arthur Heinemann. Herstellung von synthetischem Kautschuk. Man setzt dem synthetischen Kautschuk oder dem ihn bildenden Kohlenwasserstoff (Isopren) Proteide oder Proteine vegetabilischer oder animalischer Herkunft zu. K.

Französisches Patent Nr. 439408. Compagnie Française du Congo Occidental. Verfahren zur Extraktion des Cearas-Kautschuks. Mit Hilfe einer Nadel oder eines mit auswechselbarer Spitze versehenen Bohrers versieht man den Saftweg der Pflanzen mit einem vertikalen Kanal, durch den man tropfenweise eine wässerige, glyzerinhaltige Natriumbicarbonatlösung zuführt. K.

Französisches Patent Nr. 439332. Chemische Fabrik Heidenau G. m. b. H. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen mit Hilfe des Zellulosexanthogenats. Die Koagulation des Zellulosexanthogenats wird in einem geschlossenen Gefäß, das heizbar ist, unter Druck vorgenommen. K.

Französisches Patent Nr. 439570. Rudolf Reinecke und Ernst Knoll. Herstellung eines Ebonitersatzes. Man stellt aus Kautschukabfällen und Oel eine viskose Masse her und mischt ihr inerte Stoffe (wie poudre d'ardoise), Lederpulver und ein billiges Oel bei, vulkanisiert das Gemisch, mahlt es und setzt ihm Kautschukersatzmittel (Guayule, Greeps, Balata und dergl.) und sodann Oele, Wachse, Harze u. dgl. in geringen Mengen zu. Hierauf vulkanisiert man das Ganze von neuem unter Schwefelzusatz. K.

Französisches Patent Nr. 439648. Jean-Victor Clarac. Verfahren, die technischen Pyroxylinprodukte unentzündbar zu machen. Man verleibt den gewöhnlichen Kollodiumprodukten Metallresinolate (hergestellt aus Metalloxyden und vegetabilischen Oelen oder natürlichen Harzen) ein. K.

Britisches Patent Nr. 1843/1912. Caesar Marter in Hackney (London). Kautschukmasse. Man mischt Asche mit zerkleinertem oder gelöschtem Kautschuk und Schwefel und vulkanisiert das Gemisch, nachdem man ihm ev. Baumwolle, Jute oder dergl. zugesetzt hat. K.

Britisches Patent Nr. 2313/1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Herstellung einer kautschukähnlichen Substanz. Das Polymerisationsprodukt des β-γ-Dimethylerythrens (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 64. S. 109/110) wird mit basischen Substanzen (Anilin, Dimethylamin, kaustischer Soda, Ammoniak usw.) behandelt. K.

Britisches Patent Nr. 2498/1912. William Phillips Thomson in Liverpool. (Hide-Ite Leather Company in Boston.) Herstellung von wasserdichtem Lederkarton. Man schlägt auf Zellulosefasermasse eine Emulsion von Mineralöl, Harzöl, Rotöl und Soda mittels Aluminiumsulfat nieder und gibt die so behandelte Masse zu Lederfasern hinzu. K.

Britisches Patent Nr. 6378/1912. Rudolf Rausch in Wien. Behandlung von Horn oder Klauenabfällen zwecks Herstellung von künstlichem Schildpatt u. dgl. Die Ausgangsstoffe werden entfettet, gereinigt, bei 100—150° C. und 150 bis 200 Atm. gepreßt, hierauf in Weinsäure und dann in Glyzerin gebracht. Schließlich werden sie wieder bei 40—50° C. gepreßt. K.

Britisches Patent Nr. 6430/1911. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. Man läßt Formaldehyd auf die Kondensationsmischung während oder vor der Härtung der Massen einwirken. K.

Britisches Patent Nr. 9559/1911. Jonas Walter Aylsworth in East Orange (Essex, New-Yersey). Plastisches Phenol-Kondensationsprodukt. Den Formaldehyd-Phenolkondensationsprodukten wird ein halogeniertes Phenol (z. B. Pentachlorphenol) beigemischt. K.

Britisches Patent Nr. 10914/1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Massen. Isopren oder seine Homologen werden in Gegenwart einer kleinen Menge Schwefel erhitzt. K.

Britisches Patent Nr. 16500/1911. Philip Fredrick Lenhart in New-York. Herstellung einer Korkmasse. Kork wird mit einer Lösung von Gummi arabikum, Stärke, Gelatine, Zucker, Leim und Glyzerin gemischt. K.

Britisches Patent Nr. 23630/1911. Julius Stockhausen in Crefeld. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukersatzes. Man mischt Gelatine (oder Agar-Agar), Teer, Naphthalin und härtet das Gemisch mit Formaldehyd. Eventuell können noch Ester (der Essig-, Milch- oder Salicylsäure) zugesetzt werden. K.

Britisches Patent Nr. 29180/1911. John William Bainbridge in London. Masse zur Herstellung von Konstruktions-Formen u. dgl. für die Gießereien. Sand wird gemischt mit einer dicken, crêmeartigen oder dünnen Paste von Wasser, Rapsoder Leinöl und Melasse. K.

Britisches Patent Nr. 29509/1910. Société des Colles et Gelatines Françaises in Paris. Ueberführung der Gelatine in eine plastische Masse oder dgl. Erst wird die Gelatine mit härtenden Mitteln (Formaldehyd) und dann mit weich machenden Substanzen (Zucker, Melasse, Glyzerin) behandelt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1023022. François Lebreil in Villeurbanne und Raoul Desgeorge in Lyon. Herstellung einer Horn- oder dgl.-Imitation. Kasein wird mit wenig Azeton gemischt, auf über 100° C. erhitzt und zerkleinert. Eventuell findet das Erhitzen unter höherem Druck statt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1023992. Frank Leo Cavagnaro in Winsted (Connecticut). Masse für Belt-Dressings. Man mischt animalisches Oel, Zylinderöl, Talg und Kalk. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1024178. George B. Bradshaw in Brooklyn (New-York). Verfahren zur Behandlung von Palo-Amarillo und ähnlichem Gummi. Um das Harz aus dem Gummi oder Milchsaft zu extrahieren, trocknet man ihn bis auf etwa 10% Wassergehalt, worauf er mit einem Kautschuk- und Harzlösungsmittel (Gasolin, Petroläther, Benzin, Benzol usw.) behandelt wird. Schließlich fällt man den Kautschuk aus. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1024936. Charles S. Heller in Akron (Ohio). Apparat zur Regenerierung von Altkautschuk. Er besteht aus einem Gefäß zur Aufnahme des Lösungsmittels und des (Alt-) Kautschuks, einer diesem Gefäß zu nährenden Heizquelle und einer Einrichtung, die das Hindurchschicken eines elektrischen Stromes in beiden Richtungen gestattet. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1024937. Charles S. Heller in Akron (Ohio). Verfahren zur Regenerierung von Altkautschuk. Man behandelt den (Alt-) Kautschuk mit einer kau-

stisches Alkali und ev. Eisenhydroxyd enthaltenden Lösung unter Druck, Rühren und Erhitzen. Hierauf läßt man einen elektrischen Strom durch die Masse hindurchgehen, dessen Richtung man häufig wechselt. Endlich wird die Masse gewaschen. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 329. Isoliermasse „Isol". Zollsatz 0,50 Mk. für einen Doppelzentner, vertragsmäßig zollfrei. Die vom Fragesteller als Isoliermasse „Isol" bezeichnete und als Isoliermasse für Dampfkessel bestimmte Ware besteht in einer knetbaren, feuchten, beim Austrocknen festwerdenden, roten Masse mit deutlichem Geruche nach Melasse. Sie setzt sich nach der vorgenommenen chemischen Untersuchung aus einem mechanischen Gemenge von etwa 13 Prozent Wasser, 3 Prozent Melasse, 10 Prozent Eisenoxyd in Form einer roten Erdfarbe, 10 Prozent kohlensaurem Kalk, 64 Prozent Quarzsand und Asbest zusammen. Der in dem Erzeugnisse mitenthaltene kohlensaure Kalk besteht allem Anscheine nach in einem gemahlenen natürlichen Kalke. Die Zollbehandlung der Ware als Wärmeschutzmasse (Isoliermasse) im Sinne des Zolltarifes (zu vergleichen das gleichnamige Stichwort des Warenverzeichnisses) ist wegen der Art ihrer Zusammensetzung nicht angängig. Vielmehr ist sie als ein besonders zusammengesetztes mechanisches Gemenge verschieden tarifierter Bestandteile, für das eine Sondervorschrift nicht besteht, derjenigen Tarifstelle zuzuweisen, unter die der vorwiegende zollpflichtige Bestandteil fällt. Das ist, da die Melasse nur in ganz unerheblicher Menge beigemischt ist, das Eisenoxyd in Form einer roten Erdfarbe. Der gleichfalls in einer Menge von etwa 10 Prozent vorhandene, übrigens ebenso wie das Eisenoxyd mit 0,50 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtige, vertragsmäßig aber zollfreie kohlensaure Kalk tritt gegenüber dem Eisenoxyd zurück, da letzteres das Aussehen der Ware bestimmt und ihr den vorherrschenden Charakter verleiht. Die Ware ist daher der Tarifnummer 329 zuzuweisen und mit 0,50 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen, vertragsmäßig aber zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Erdfarben" Ziffer 2 in Verbindung mit der Vorbemerkung 9. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 343. Ofenschwärze. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine dicke, undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit, welche zum Schwärzen und Polieren von Oefen und Eisenteilen dienen soll und zufolge chemischer Untersuchung zu: 42 Prozent aus Petroleumbenzin, 4 Prozent aus in Aether löslichen Bestandteilen, nämlich vorwiegend Harz, daneben etwas Wachs, 8 Prozent aus Asche (eisenhaltigem Ton mit Kalk), 46 Prozent aus Ruß und Graphit besteht. Es handelt sich mithin in der Hauptsache um eine mit Farbstoffen (Ruß und Graphit) versetzte Auflösung von Harz in Mineralöl, die ohne Verwendung von Weingeist hergestellt ist. Die Ware ist als Lackfirnis zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lacke" Ziffer 1. Herstellungsland ist Nordamerika.

Tarifnummer 356. Vioflor. Zollsatz 400 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Vioflor bezeichnete Ware stellt sich nach dem Gutachten der Königlich Bayerischen Technischen Prüfungs- und Lehranstalt der Verwaltung der Zölle und indirekten Steuern als rotgelbe, in verdünntem Zustand wohlriechende Flüssigkeit dar, die auf dem Wasserbad unter Hinterlassung eines geringen harzartigen Rückstandes verdampft und aus etwa 65 Prozent flüchtigen (ätherischen) Oelen und 35 Prozent Weingeist besteht. Die Ware ist als flüchtiges, mit Weingeist versetztes Oel wie ein weingeisthaltiges Riechmittel zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Oele" Anmerkung 1 zu Ziffer 3. Die Ware soll zur Beimischung von Mineralölen, welche zur Lackherstellung dienen, Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 384. Sulfitlauge (Rückstand von der Papierbereitung). Zollsatz 14 Mk., vertragsmäßig 4 Mk. für einen Doppelzentner. Eine dunkelbraune, undurchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche nach Angabe des Fragestellers einen Rückstand von der Papierbereitung darstellt und zu Gerbezwecken dienen soll. Nach dem Ausfall der chemischen Untersuchung enthält sie bei einer auf 15° C. bezogenen Dichte von 1,2290 (entsprechend 26,9° Bé.) neben 4,3 Prozent Mineralstoffen 45,1 Prozent Extrakt, nämlich 18,5 Prozent gerbende Stoffe und 26,6 Prozent lösliche nicht gerbende Stoffe. Hiernach ist die Ware als nicht besonders genannter flüssiger Gerbstoffauszug zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gerbstoffauszüge" Ziffer 2 und Anmerkung 1. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 515. Packung. Zollsatz 5 Mk. für einen Doppelzentner. Die mit Packung bezeichnete Ware, die als Packung bei Achsenlagern von Maschinen Verwendung finden soll, besteht aus einem Gewirr kurzer Wollfäden von verschiedener Stärke und Farbe, das mit Pferdehaaren aus Mähne und Schweif durchsetzt ist. Der Bestand an Pferdehaaren beträgt etwa 18 Prozent. Die Wollfäden lassen sich ihrer ganzen Beschaffenheit nach als Garn mit Nutzen nicht mehr verwenden. Sie würden für sich allein als Abfälle von Wolle zu betrachten und nach der Tarifnummer 413 zollfrei zu belassen sein. Die bis etwa 35 Zentimeter langen Pferdehaare dagegen, die, wie sich aus ihren Windungen und Krümmungen ergibt, eine Kräuselung erfahren haben, sind als Krollhaare im Sinne der Tarifnummer 515 zollpflichtig. Bei dem aus einem zollfreien und einem zollpflichtigen Teil zusammengesetzten mechanischen Gemenge, für das eine besondere Tarifvorschrift nicht besteht und bei dem eine Aussonderung der Bestandteile untunlich erscheint, kann die Menge des zollpflichtigen Teiles von 18 Prozent gemäß der Vorschrift in der Vorbemerkung 9 des Warenverzeichnisses nicht als unerheblicher Bestandteil angesehen werden. Das Gemenge ist daher auf Grund eben dieser Vorbemerkung 9 nach Maßgabe der für ihren zollpflichtigen Bestandteil, die Krollhaare, zutreffenden Tarifnummer zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Krollhaare" Ziffer 2. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 640. Zellhornplatten mit eingewalztem Baumwollengewebe. Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht aus zwei weißgefärbten Zellhornplatten, die mit einem dazwischengelegten Baumwollengewebe zu einer 0,91 Millimeter dicken Platte zusammengewalzt worden sind. Nach Aussehen und Verwendungszweck verleiht das Zellhorn der Ware den vorherrschenden Charakter. Die Ware ist als Zellhornware zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhornwaren" in Verbindung mit der Anmerkung 10 Absatz 2 zum Stichwort „Gespinstware". Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 316. Einfuhr von künstlichem Korund unter irreführender Bezeichnung. Nach einer Mitteilung des Königlich Preußischen Finanzministers ist versucht worden, aus der Schweiz in Eisenbahnwagenladungen eingehenden künstlichen Korund, der nach der Tarifnummer 316 mit 4 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen ist, unter der Bezeichnung künstlicher Schmirgel oder Schmirgel zollfrei einzuführen.

Tarifnummer 254 und 256. Flüssiges Harz. Zollsätze 5 Mk. und 30 Mk. für einen Doppelzentner. Eine kleberige, undurchsichtige, dunkelbraune Masse von salbenartigem Gefüge und harzigem Geruche, welche nach Angabe des Fragestellers ein Nebenerzeugnis bei der Herstellung von Sulfatzellstoff aus Nadelhölzern bildet und zum Leimen bei der Papierbereitung usw. dienen soll. Ihre chemische Untersuchung ergab bei einer Säurezahl von 129,4 und einer Verseifungszahl von 134,4: 9,4 Prozent Unverseifbares (Jodzahl 99,8), 66,2 Prozent Harzsäuren (Molekulargewicht 313, Jodzahl 144), 8,65 Prozent harzsaures Alkali (Harzseife) und im übrigen nicht näher bestimmbare harzartige Bestandteile. Es handelt sich mithin um ein in der Hauptsache aus Harz, Harzsäuren und Harzseife bestehendes Gemisch. Die Seife (wiewohl Harznatronseife) ist wegen der den Harzseifen allgemein eigentümlichen besonderen Konsistenz unbedenklich der gemeinen weichen Schmierseife im Sinne des Zolltarifes gleichzustellen. Die Ware ist hiernach beim Eingang in Fässern oder anderen größeren Behältnissen nach der Tarifnummer 254 mit 5 Mk. und beim Eingang in Büchsen, Flaschen, Krügen, Tiegeln, Töpfen oder dergleichen nach der Tarifnummer 256 mit 30 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Seife" Ziffer 1a und Ziffer 1b, sowie Vorbemerkung 9. Herstellungsland ist Schweden.

Tarifnummer 909. Eisenbandarmierter Hochspannungs-Bleikabel. Zollsatz 8 Mk. für einen Doppelzentner. Die von dem Fragesteller als eisenbandarmierte Hochspannungs-Bleikabel bezeichnete Ware besteht aus drei je für sich isolierten Kernen aus Kupferdraht, um die zunächst eine Isolierschicht gelegt ist. Dann folgen eine Hülse aus Blei, eine weitere isolierende Schicht, eine doppelte Hülle aus Eisenblech und eine nochmalige Isolierung, über die schließlich starker Bindfaden gewickelt ist. Das zur Leitung elektrischer Ströme dienende Kabel ist infolge seiner mehrfachen Umschließungen aus Metall zur Verlegung in Erde geeignet. Die Ware soll auf sogenannten Trommeln aus Holz mit Verschalungsbrettern zur Einfuhr kommen. Derartige Kabel sind nach der Tarifnummer 909 mit 8 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kabel" Ziffer 1. Die sogenannten Trommeln aus Holz, auf denen die Kabel eingehen, sind nach Paragraph 24 Ziffer 13 der Taraordnung handelsübliche Umschließungen, für die jedoch Tarasätze nicht festgesetzt sind. Beim Eingang von Kabeln auf solchen Trommeln ist deshalb der Verzollung das Rohgewicht zugrunde zu legen, sofern nicht im einzelnen Falle die Ermittelung des Reingewichtes beantragt wird (Taraordnung Paragraph 27.) Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 347. Terpol-Bodenöl. In Fässern Zollsatz 275 Mk., in anderen Behältnissen 350 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware stellt sich als Oel von grünlicher Farbe mit starkem Estergeruche dar. Nach den Angaben des Fragestellers besteht sie zu zu etwa 80 Prozent aus Petroleumdestillat, zu 20 Prozent aus Vaselinöl und Spuren von Amylazetat. Nach der Untersuchung durch die Großherzoglich Badische Chemisch-Technische Prüfungs- und Versuchsanstalt bei der Technischen Hochschule in Karlsruhe stellt sich die Ware als Mineralöl dar, das mit einer Spur Amylazetat parfümiert ist und kein Fettöl enthält. Die Dichte bei 15° C. beträgt 0,855. Bei der Bestimmung des Siedepunktes gehen bis 300° C. 64,5 Raumteile in 100 über. Der Zusatz von Amylazetat ist durch den starken Estergeruch wahrnehmbar, er kann daher für die Zollbehandlung nicht außer Betracht bleiben. Vergleiche Amtliches Warenverzeichnis Vorbemerkung 9 Absatz 3. Er hat zudem die Aufgabe, die Zusammensetzung des Oeles, das heißt den unangenehmen Petroleumgeruch, zu verdecken. Hiernach ist die Ware als ätherhaltiges Mineralöl anzusehen und wie Aether zu verzollen. Amtliches Waren-



verzeichnis Stichwort „Amylazetat“ und Stichwort „Aether“ Absatz 1 sowie Anmerkung Absatz 1. Verwendungszweck: Einölen der Böden. Herstellungsland ist die Schweiz. Die Richtigkeit der Auskunft ist durch eine von der Kaiserlichen Technischen Prüfungsstelle vorgenommenen Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 166, 167. Ravisonöl (Rüböl). In Fässern 12 Mk. für einen Doppelzentner, in anderen Behältnissen 20 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Ravisonöl bezeichnete Ware ist ein reines fettes Oel von goldgelber Farbe und von rübölartigem Geruche. Sie wird aus dem Samen einer Abart von Brassica campestris gewonnen. Die chemische Untersuchung hat folgende Zahlen ergeben. Dichte bei 19° C. 0,9165, Säurezahl 1,69, Verseifungszahl 177,6, Jodzahl 119,8, unverseifbare Anteile 1,55, Refraktometeranzeige bei 20° C. 75°. Mineralöle, Harzöle oder Oele, die nicht von Kruziferen herrühren, sind in der Ware nicht enthalten. Die Ware gehört zu den Rübölen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Oele“ Ziffer 1a und Stichwort „Rüböl“. Die Ware soll zur Herstellung von Seife Verwendung finden. Herstellungsland ist Rußland.

Tarifnummer 239. Pensylvan-Petrolpech. Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Pensylvan-Petrolpech bezeichnete, bei der Destillation von Mineralölen gewonnene Ware ist eine tiefschwarze Masse von glänzendem Aussehen. Wird sie unmittelbar in Wasser gebracht, so sinkt sie zwar unter, wird sie jedoch unter vorschriftsmäßiger Behandlung (Anleitung für die Zollabfertigung Teil III 40) nach dem Schmelzen in Wasser gebracht, so sinkt sie selbst nach 24 Stunden nicht unter. Nach dem Gutachten des Amtschemikers beträgt der Aschengehalt der Ware 0,2 Prozent, der Gehalt an freier Säure, als Fettsäure berechnet, 0,3 Prozent. Beimischungen, wie Harz, sind in der Ware nicht enthalten. Sie ist als ein im Wasser nicht untersinkender, pechartiger Rückstand von der Destillation der Mineralöle zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Rückstände“ Ziffer 3a. Verwendungszweck: Anreicherung von natürlichem, bitumenarmen Asphaltgestein. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation. (Nachdruck verboten.) Ueber die Aufnahme von nicht verdickter Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation in den Spezialtarif III und in das Verzeichnis der Kesselwagengüter beriet in ihrer letzten Sitzung die ständige Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen. Hiezu wurde von der königlichen Eisenbahndirektion Kattowitz folgendes aus ihren Ermittlungen mitgeteilt: Die königliche Generaldirektion der sächsischen Staatseisenbahnen hat beantragt, in der Stelle „Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation“ des Spezialtarifs III vor „eingedickt“ und in Ziffer 1 des Verzeichnisses zur Beförderung in Kesselwagen zugelassenen Güter vor „eingedickte“ das Wort „auch“ einzuschalten, um die unverdickte Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation der eingedickten, soweit nötig, gleichzustellen. Eingedickte Abfallauge ist durch Beschluß der ständigen Tarifkommission in den Spezialtarif III, wenn unverpackt, lose mit Papier umhüllt oder in Säcken verpackt, in das Verzeichnis der bedeckt zu befördernden Güter und später in das Verzeichnis der Kesselwagengüter aufgenommen. Ueber nicht verdickte Abfallauge hat die ständige Tarifkommission bisher nicht verhandelt.

Die Abfallauge besteht aus 90% Wasser und etwa 10% durch die Einwirkung der schwefligen Säure gelöster Harzstoffe; die jährlich in Frage kommenden Mengen werden für Deutschland auf mehrere Millionen Tonnen veranschlagt. Polizeiliche Verbote, sie in die öffentlichen Gewässer abzuleiten, zwangen zu ihrer Verwertung. Man verwendet sie anstatt Teer als Bindemittel bei der Brikettfabrikation oder in Eisenverarbeitungsstätten an Stelle von Formsand. Für diese Zwecke dampft man die Laugen ein und bringt sie in mehr oder weniger eingedicktem Zustand als festes Stück oder als halbzähe teigige Masse zum Versand. Die Verwertung ist aber nur eine beschränkte, große Mengen übrig bleibender Lauge müssen, wenn ihre Ableitung nicht statthaft, unter Aufwendung von Kosten unschädlich gemacht werden.

In letzter Zeit ist man dazu übergegangen, zur Bindung des Straßenstaubes, die Straßen mit unverdickter oder eingedickter und wieder in Wasser gelöster Lauge zu besprengen. Diese Versuche wurden gleichzeitig seitens einer größeren Anzahl von Stadtgemeinden, namentlich im Königreich Sachsen, vorgenommen, die im allgemeinen sanitären Interesse nach brauchbaren und dabei billigen Staubvertilgungsmitteln suchen. Das Ergebnis hat zumeist befriedigt und die technische Verwendungsmöglichkeit der Lauge zu Staubvertilgungszwecken erwiesen. Die Durchführung der Staubbindung mit der Abfallauge wird aber verhindert durch die jetzigen hohen Beförderungskosten für unverdickte Lauge oder die Kosten für den Bezug verdickter Lauge zuzüglich der Kosten für die Wiederauflösung. Dagegen hat die Verfrachtung der Lauge nach Zubilligung eines Ausnahmetarifs und Zulassung der Kesselwagenbeförderung für unverdickte Lauge im Bereiche der sächsischen Staatsbahnen einen beachtenswerten Umfang angenommen.

Die Generaldirektion in Dresden will nun die Benutzung von Privatwagen durch den Tarifteil I einheitlich geregelt wissen und auch für Sendungen, die nicht unter den Ausnahmetarif fallen, zunächst wenigstens die Fracht der niedrigsten ordentlichen Tarifklasse gewähren.

Auf unsere Rundfrage in den beteiligten Kreisen ist das Bedürfnis für die Einführung der beantragten Tarifmaßnahme bejaht worden. Nach Mitteilung des Vereins deutscher Zellstoffabrikanten hängt es von der Höhe der Fracht ab, ob nicht eingedickte Lauge in größerem Umfange zum Versand kommen wird. Es wird von einigen Seiten, darunter vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie, ein noch niedrigerer Frachtsatz als der des Spezialtarifs III, zum mindesten der des Rohstofftarifs verlangt. Als feststehend kann gelten, daß ohne Gewährung des Spezialtarifs III und ohne Zulassung des Versandes in Kesselwagen es nicht möglich ist, die Abfallauge auf größere Entfernungen zu verfrachten.

Zur Straßenbesprengung wird die Lauge, so wie sie vom Kocher kommt, in den Eisenbahnwagen und von da in die Sprenggefäße gebracht. In diesem Zustand ist sie fast wertlos und würde von Zellstoffabriken wohl gegen Erstattung der Verladekosten abgegeben werden.

Der Vorteil, der durch die beantragte Tarifmaßnahme den Fabriken erwächst, ist nicht allzu hoch einzuschätzen. Von einem Gewinn wird kaum gesprochen werden können, die Bezüge werden nur zu gewissen Zeiten erfolgen. Die Maßnahme ist jedoch geeignet, sanitäre Bestrebungen zu unterstützen und bisher der Volkswirtschaft verloren gegangene Werte nutzbringend anzuwenden, abgesehen davon, daß der Eisenbahn ein weiteres Gut zur Beförderung zugeführt wird.

Berufungen werden seitens der Handelskammern in Leipzig und Schweidnitz zu gunsten der in Teerfabriken hergestellten Staubbindemittel erhoben. Wir können sie als begründet nicht anerkennen. Nicht eingedickte Lauge kann nicht zu einem höheren Tarif abgefertigt werden als eingedickte, ferner ist für Steinkohlenteeröle die Beförderung in Kesselwagen schon zugelassen. Die Staubbinde- und Staubvertilgungsmittel des Spezialtarifs II sind aus verschiedenen Stoffen mechanisch zusammengesetzte Produkte, die ihrem Wert nach nicht in den Spezialtarif III gehören und für die ein Kesselwagenversand bisher kaum in Frage gekommen ist, während die Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation nicht eigens als Staubbindemittel erzeugt wird, sondern einen wertlosen lästigen Abfall darstellt, dessen Beseitigung gefördert werden soll.

Zudem befindet sich Chlormagnesiumlauge, ein Abfall der Chlorkaliumfabrikation, das in größerem Umfange verfrachtet und als Staubbindemittel erfolgreich seitens einer großen Anzahl von Stadtgemeinden verwendet wird, im Spezialtarif III und im Verzeichnis der Kesselwagengüter. Die gleiche tarifarische Behandlung wird man der Abfallauge der Sulfitzellulosefabrikation nicht versagen können. Wir empfehlen die Annahme des Antrags. — Bei der Abstimmung wurde der Berichtsantrag einstimmig angenommen. Badermann.

The Letters Patent Insurance Company Ltd. Unter dieser Firma wurde in London eine Patentversicherungsgesellschaft gegründet zum Abschluß von Versicherungen zur Deckung der Haftpflicht von Patentinhabern und anderen, für die Kosten und Ausgaben der Verfolgung und Verteidigung von Klagen betreffend Patente, Gebrauchsmuster, Schutzmarken etc. einschließlich der den Beklagten bei derartigen Klagen auferlegten Schadenersatzleistungen. Das Kapital beträgt £ 250000, eingeteilt in 125000 sechsprozentige partizipierende kumulative Vorzugsaktien von je £ 1, 2000 partizipierende kumulative Vorzugsaktien von je £ 50 und 225000 gewöhnliche Aktien von je ein Schilling.

Technische Notizen.

Des Kaisers Interesse für Kunstseide, wie überhaupt für alle technischen Fortschritte, ist bekannt. Mit welchem Eifer, so schreibt man uns, Kaiser Wilhelm an all diesen Fragen Anteil nimmt, das geht aus nachgelassenen Papieren van't Hoffs hervor, die demnächst in einem Buch über ihn (Akademische Verlagsanstalt Leipzig) erscheinen werden. Hier schildert der große holländische Chemiker, der als Mitglied der Berliner Akademie der Wissenschaften am 1. März 1911 in Steglitz starb, einen Besuch bei Kaiser Wilhelm II. im Februar 1902. Man unterhielt sich über künstliche Darstellung von Diamanten, über Stahlfabrikation in Amerika, über Wasserreinigung mittels Ozons. Dann kam man auch auf Kunstseide zu sprechen. Der Begründer der „Chemie im Raume“ hatte auf der Pariser Weltausstellung die Herstellung der Kunstseide aus Zellulose, Nitrozellulose, Kollodium gesehen. Bekanntlich entsteht die Seide des Maulbeerspinners durch schnelles Erstarren eines dickflüssigen Sekrets, das in den Spinndrüsen der Raupe gebildet wird und unter Druck aus zwei feinen Oeffnungen der Unterlippe austritt; hierbei übt die Raupe durch Bewegung des Kopfes zugleich einen Zug auf den sich bildenden Faden aus. Diesem Vorgang ist die künstliche Herstellung von Fäden nachgebildet. Chardonnet in Besançon z. B. arbeitete seit 1885 mit dickflüssigem Kollodium, das er unter starkem Druck aus Glasröhren von 0,08 Mm. Durchmesser austreten ließ. Die feinen Strahlen leitete er in Wasser, das dem Kollodium Alkohol und Aether entzog und dadurch die Gerinnung bewirkte; dadurch war ein weiteres Ausziehen des Fadens möglich. Neben diesem Verfahren sind andere ähnliche ausgebildet worden. Van't Hoff konnte aus eigener Anschauung berichten. Der Kaiser ließ alsdann — so erzählt vant Hoff — ein Gutachten über ein derartiges Verfahren mit den zugehörigen Präparaten hereinbringen. Die Verlesung des Gutachtens, das vertraulich war, beanspruchte etwa 20 Minuten; währenddessen machten die Kaiserin und ihre Hofdame Handarbeiten. Sodann sprachen wir — berichtet van't Hoff — über die verschiedenen Anwendungen der Kunstseide: als



Gewebe (sie nimmt vorzüglich Farbstoffe auf), für Taue — der Kaiser dachte dabei an seine Marine (Kunstseide liefert dauerhafte, gegen Feuchtigkeit ganz unempfindliche Gewebe); — als Isolierungsmaterial („voilà pour nous", sagte der Kaiser zu Geheimrat Slaby, dem bekannten Elektrotechniker), für Patronenhülsen, photographische Films; von alledem waren auch Muster vorhanden. Der Kaiser, der sehr begeistert für das Verfahren war — des Kaisers Schwager, Herzog Ernst Günther, ist bekanntlich selbst Besitzer einer Fabrik für Kunstseide —, sagte, es wäre stets sein Bestreben, Deutschland so viel als möglich von auswärtigen Rohmaterialien unabhängig zu machen. Er hoffe, daß es möglich sein würde, durch diese Kunstseide die französische Seide sowie die amerikanische Baumwolle zu entbehren; in diesem Falle würde Amerika wohl eher dazu bereit sein, Handelsverträge abzuschließen.

Kunstseide ist in der letzten Zeit auch als Kettmaterial für die Weberei brauchbar gemacht worden. Es ist ein Serge-Glacé im Markt, welches allen Anforderungen gerecht wird, die man an eine ganzseidene Ware der betreffenden (und wohl auch selbst etwas teureren) Preislage stellen kann. Für das Kettmaterial kommt hierfür eine noch nicht Allgemeingut gewordene Präparierung in Betracht, während das Schußmaterial, natürlich auch Kunstseide, wie bisher verwandt wird. Die Imprägnierung verleiht dem Faden Glätte und Festigkeit und ganz neuerdings sogar Dehnbarkeit, so daß bei gröberen Rieten kaum Fadenbrüche vorkommen, jedenfalls nicht mehr als bei natürlicher Seide. Eine entsprechende Nachbehandlung der fertigen Ware gibt so viel Nadelfestigkeit, daß das Gewebe nicht allzusehr schiebt. Durch diese Erfindung dürfte der Verwendung von Kunstseide eine weitere Zukunft gesichert sein, natürlich auf Kosten des Umsatzes in natürlicher Seide. Der früher von den Fabriken in so bedeutendem Maße gebrauchte Artikel Kanton-Trame wird bald vollständig aus den Webereien verschwinden, man nimmt dafür als Schuß Kunstseide.

(Crefelder Bericht der Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie.)

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach-Frankfurt a. M. **Spinnbad aus Ameisensäure,** evtl. unter Zusatz einer Salzlösung. (D. P.-Anm. V. 10382 vom 20. V. 12.) Für die Bereitung der Fällbäder zur Herstellung von künstlichen Fäden, Bändern und Films aus Viskose sind bis jetzt ausschließlich Mineralsäuren (für sich allein oder in Mischung mit Salzen) verwendet worden. Organische Säuren haben bisher für diesen Zweck keine Verwendung gefunden, weil man der Ansicht gewesen ist, daß sie auf das Xanthogenat nicht einwirken, sondern lediglich auf die anorganischen Verunreinigungen. Die Ameisensäure wirkt jedoch nicht nur auf letztere ein, sondern auch auf das Zellulosexanthogenat selbst. Diese Einwirkung ist keine plötzliche, wie bei den starken Mineralsäuren, sondern schrittweise eine sich allmählich steigernde; infolgedessen wird der Faden in einer Form abgeschieden, welche ein Minimum von Nachbehandlung fordert.

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach-Frankfurt a. M. **Herstellung von Viskose-Kunstseide** mittels eines Spinnbades aus gesättigter Salzlösung und Zusatz von 1—5% Schwefelsäure. (D. P.-Anm. V. 10176 vom 26. VI. 11.) Löst man z. B. in 100 Teilen Wasser 10 Teile neutrales Natriumsulfat und setzt der Lösung 1—5 Teile Schwefelsäure (sp. G. 1,84) zu, so erhält man ein Spinnbad, welches nicht nur ein rasches Ausfällen des Xanthogenats bewirkt, sondern auch keinerlei Schwefelausscheidungen auf der Oberfläche des Produktes bedingt. Um die Umwandlung des letzteren in wasserunlösliches Zellulosehydrat zu bewirken, wird es der üblichen Nachbehandlung unterworfen (Erwärmen, Behandlung in einem Kochsalz-Sulfhydratbad o. dgl.). Das gewonnene Endprodukt ist hochglänzend, fest und elastisch.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8k. A. 20155. Verfahren, Stoff jeder Art, insbesondere Gewebe, Gespinste, Strohgeflechte, Leder, Papier, Fasern u. dgl durch Behandlung mit Fällungsmitteln und leimartigen Substanzen wasserabstoßend zu machen. Akt.-Ges. für chem. Industrie in Wien. — 15. II. 11.

12o. F. 32918. Verfahren zur Darstellung von Säurederivaten der Zellulose. (Zus. zur Anm. F. 29131.) — Dr. Georg Finck in Wiesbaden. — 19. VIII. 11.

12o. V. 9693. Verfahren zur Darstellung von Formylzellulosen. (Zus. zu Pat. 233589). — Internationale Zellulose-Ester-Ges. m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. — 23. XI. 10.

39b. E. 16537. Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen. — Dr. G. Fichelbaum in Berlin. — 11. I. 11.

39b. F. 32352. Verfahren zur Verhinderung des Klebrigwerdens und Verharzens von künstlichem Kautschuk. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 23. III. 11.

55d. H. 56347. Sortierer für Holzstoff, Zellstoff u. dgl., über dessen Sortiersieb Streich- und Quetschvorrichtungen hinwegstreichen. — Franz Hellhummer in Bacau (Rumän.). — 22. XII. 11.

21g. S. 32621. Verfahren zur Isolierung von Spulen und Spulenlagern durch zerkleinerte Isolierstoffe. — Spezialfabrik für Aluminium-Spulen und Leitungen in Berlin. — 21. XI. 10.

Erteilungen.

29b. 250357. Verfahren zur Herstellung alkalischer Fällungsbäder für kupferoxydammoniakalische Zelluloselösungen bei der Erzeugung von künstlichen Seidenfäden, Films, Bändern u. dgl. — E. G. Legrand in Paris. — 15. X. 11.

39a. 250214. Vulkanisierbarer Stoff aus Kautschuk o. dgl. — Arthur Thomas Collier u. William Righter Comings, Summers Town, Garratt Works, Engl. — 16. IX. 10.

39a. 250215. Maschine zum Trennen des Kautschuks von der Rinde von Kautschukpflanzen. — Leopold Valour Marchienne-au-Pont, Belg. — 29. XI. 09.

39a. 250245. Verfahren zur Herstellung von beliebig langen Gegenständen aus gepulvertem Gummiabfall. — Thomas Gare, Bramble Beach, Warren Drive, New Brighton Chester, Engl. — 2. VIII. 10.

39a. 250279. Verfahren zum Vulkanisieren bestimmter Stellen von Gummigegenständen. — Continental-Caoutchouc- & Gutta-Percha-Companie, Hannover. — 25. XII. 10.

39a. 250280. Vorrichtung zum Einsetzen der vorbereiteten Agraffenwerkstücke in die Form, in der das Aufbringen der Auflage aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen erfolgt. — Halbach & Böckmann, Barmen. — 12. V. 11.

39b. 250281. Verfahren, um dem aus der Lösung von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Produkt elastische Eigenschaften zu verleihen. — S. Diesser, Chem. Laboratorium & Versuchsstation für Handel & Industrie, Zürich. — 6. VIII. 10.

Gebrauchsmuster.

38g. 517349 und 517358. — Korkplatte für die Isolierwände von Kühl- und Wärmeanlagen. — Max Spuhr in Werden-Ruhr. — 6. VII. 12.

39a. 517470. Mehrfarbig marmorierte Gummiplatte zur Herstellung verschiedener Gegenstände. — Ernst Kniepert in Löbau i. S. — 27. VI. 12.

Oesterreich.

Aufgebote.

8d. A. 4460/09. Joh. Kleinewefers Söhne in Krefeld. — Garnmercerisierungs-Maschine. — 5. VI. 09.

12e. A. 6389/10. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — Verfahren zur Darstellung von 2 · 3 Dimethyl-1 · 3-butadien unter Behandlung von Pinakon mit wasserabspaltenden, katalytischen Oxyden. — 9. VIII. 10. (11. II. 10.)

12e. A. 2900/09. Sophie Lyncke-Kirchhoff in Berlin. — Verfahren zur Darstellung von Alkalizellulosexanthogenat in pulverförmigem, wasserlöslichem und haltbarem Zustand. — 31. III. 09. (21. IX. 07.) cf. D. R.-P. 237261.

23b. A. 2309/10. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — Verfahren zum Bleichen von Glycerin durch Behandeln mit Formaldehydsulfoxylaten. — 21. III. 10. (29. V. 09.)

29b. A. 2582/11. Felix Wislicki in Tubize. — Herstellung künstlicher Seide von hohem Glanz und großer Haltbarkeit aus Nitrozellulose, indem letztere in Wasser erhitzt wird. — 21. III. 11. (23. III. 10.)

39b. A. 7384/11. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen, bei denen man Butadien etc. der Einwirkung der Metalle der Alkali- und Erdalkalireihe, ihrer Mischungen, Legierungen oder Amalgame aussetzt. — 30. VIII. 11. (12. XII. 10.)

39b. A 6211/11. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. — Herstellung plastischer Massen, wobei die nach Pat. 47237 gewonnenen harzähnlichen Körper mit gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd behandelt werden. — 18. VII. 11.

12e. A. 8334/11. Akt.-Ges. für Anilinfabrikation in Berlin. — Herstellung von Zellulosederivaten, indem man vorbehandelte Zellulose (wie Hydrozellulose, Oxyzellulose oder Gemenge derselben) durch die Einwirkung der einfachen oder gemischten Säureanhydride von Fettsäuren (oder Ameisensäure) — zweckmäßig bei Anwesenheit der betr. Fettsäuren — bei Gegenwart von Chlor oder Brom in Fettsäure-Ester überführt. — 6. X. 11. (29. X. 10.)

29b. A. 115/11. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. — Herstellung von haltbaren, viskosen Zelluloselösungen, indem man Zellulose, Oxyzellulose, Zellulosehydrat bezw. Abfälle aus der Kunstseidefabrikation der Einwirkung von konzentr. Ameisensäure und Phosphorsäure unterwirft. — 5. I. 11. (13. IX. 10.)

39b. A. 605/08. Dr. L. H. Baekeland in Yonkers, — Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd unter gleichzeitiger Anwendung von Wärme und Druck, wobei die vereinte Einwirkung der letzteren so lange angewendet wird, bis das sich ergebende Kondensationsprodukt unschmelzbar und unlöslich ist. — 30. I. 08.

39b. A. 1573/11. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Darstellung von Kautschuk bezw. ähnlichen Substanzen, indem man Mischungen von Isopren, Erythren oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit oder ohne Zusatz von Polymerisationsmitteln erwärmt. — 20. II. 11. (31. III. 10.)

22e. A. 4352/11. Dr. Frhr. v. Girsewald in Berlin-Halensee. — Gewinnung von Leim, wobei das Rohmaterial zunächst während einer kurzen Zeit bei hohem Druck gedämpft, dann aber durch sofortige Evakuierung des Apparates unter gleichzeitigem Zuströmen geringer Mengen von Dampf auf eine, für den gebildeten Leim nicht mehr schädliche tiefere Temperatur gebracht wird. — 17. V. 11. (17. I. 11.)

39a. A 6068/11. D. A. Strähler in Berlin. Verfahren zum Prallmachen schlaff gewordener hohler Gummikörper, indem man solche in einen Raum bringt, der ein durch Gummi gut diffundierendes Gas enthält, dessen Partialdruck außerhalb des Körpers größer als innerhalb desselben ist. — 14. VII. 11. (19. VII. bzw. 27. XII. 10.)

39b. A 2171/11. Bakelite-Ges. m. b. H. in Berlin. Härtung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Aldehyd, wobei man zur Erzielung farbloser oder hellfarbiger Produkte während oder vor der Härtung mittels Säuren (event. unter geringem Zusatz von Kondensationsmitteln) Formaldehyd auf das Gemisch einwirken läßt. 11. III. 11. (14. III. 10.)

39b. A 7980/11. A. Th. Collier in St. Albans. Herstellung eines biegsamen Materials aus Kautschuk o. dergl. und Faserstoffen, indem man kurze, aus dicht zusammengedrehten Fasern bestehende Fadenstücke mit einem Kautschukteil oder einer ähnlichen vulkanisierbaren plastischen Masse innig vermischt, worauf die erhaltene Mischung in die gewünschte Form gebracht und dann vulkanisiert wird. 11. X. 10. (12. X. 09.)

39b. A 2091/11. W. H. Perkin, Ch. Weizmann, F. E. Matthews und E. H. Strange in Manchester. bezw. London. Herstellung von Isopren aus Amylenen durch Entziehung von zwei Wasserstoffatomen, indem man die Amylene der Einwirkung der Hitze aussetzt, vorzugsweise durch Hindurchleiten durch eine auf dunkle Rotglut erhitzte Röhre. — 8. III. 11. (9. III. 10.)

8f. A 9570/09. W. Brückner in Charlottenburg. Abwaschbarmachen von Wäschestücken, wobei als Lösungsmittel für die Nitrozellulose eine Mischung von Alkohol (Amyl- und Methylalkohol), Azeton, Amylformiat, Essigsäure und Chlorzink verwendet wird. — 21. XII. 09. (25. I., bzw. 28. IX., bzw. 15. X. 09)

8f. A 4880/10. Dr. L. Lilienfeld in Wien. Verfahren, um Schichten, Massen oder Fäden aus Zellulose bzw. ihre Derivate geschmeidig und elastisch zu machen, gekennzeichnet durch einen Zusatz der in Wasser unlöslichen, in Lösungsmitteln für Fette und Fettsäuren löslichen, in den Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren enthaltenenden Fettsäuren. — 15. VI. 10.

8f. A. 5605/11. S. Loula in Schlan (Böhmen): Versteifung und Formung von Gewebe- und Schnurenden, indem man dieselben in die erstarrbare Lösung irgend eines Klebstoffs taucht, welcher beim Erhärten dem Ende die gewünschte Form und Steifheit verleiht. — 27. 6. 11.

29b. A. 8808/11. J. E. Brandenberger in Thaon-les-Vosges. — Verfahren zur Koagulierung von Viskoselösungen, indem man solche der Wirkung von löslichen Hyposulfiten (event. bei gleichzeitigem Erwärmen) unterwirft. — 24. X. 11 (16. I. 11).

29b. A. 10081/10. A. Pellerin in Neuilly-sur-Seine. — Herstellung von Kunstfäden in Form eines Fadengewirres, indem man eine Zellulosexanthoganatlösung durch einen filtrierenden Körper hindurchpreßt, welcher eine große Anzahl dünner Oeffnungen besitzt und daß man die austretenden Fäden in Form eines Fadengewirres sammelt. — 27. XII. 10 (28. XII. 09).

29b. A. 8186/11. R. Schreckenbach in Salzgitter. — Behandlung von rohen und verarbeiteten Jute-, Hanf-, Flachs- und andern Gespinstfasern, indem man solche einem Gärbade aussetzt, dem als Nährmittel des wirksamen Gärpilzes Glyzerin zugesetzt wird. — 30. IX. 11 (29. XI. 10).

39b. A. 6220/10. Dr. A. Eichengrün in Berlin. — Darstellung zelluloidartiger Massen aus Azetylzellulose, indem man letztere mit dieselbe lösenden, in zur Lösung unzureichenden, in der Masse verbleibenden, eventuell unter Druck und Erwärmung bei Gegenwart von nur für die Durchfeuchtung der Azetylzellulose genügenden Mengen Flüssigkeiten behandelt, welche die Zusätze lösen, die Azetate aber ungelöst lassen, gegebenen Falles unter Hinzufügung von die Azetylzellulose lösenden Flüssigkeiten. — 3. 8. 10 (29. 11. 09).

39b. A. 7140/11. Naamlooze Vennootschap Hollandsche Proteine Maatschappy in Amsterdam. — Herstellung plastischer Massen aus Kohlehydraten und Alkalialbuminaten. — 21. 8. 11 (29. 8. 10).

8f. A. 3 5?/12. Dr. L. Lilienfeld in Wien. — Verfahren zum Fixieren von Viskose (Zellulosexanthogenat), in Druckschichten, Ueberzügen, Appreturen, Füllungen und Schlichten, indem man sie der Wirkung von Salzen oder Doppelsalzen des Aluminiums (oder von in Wasser, Säure oder Alkalien löslichen Aluminiumverbindungen überhaupt) für sich oder im Gemisch mit andern bekannten Fixiermitteln aussetzt. — 15. I. 12.

22d. A. 5560/11. Fr. Binder in Wien. — Herstellung einer wetterbeständigen, farbigen Ueberzugsmasse für Deckmaterialien, wie Dachpappen, Jute, Gewebe usw., indem man Stearinpech, Montanwachs und ein geeignetes Färbemittel durch 1½—2 Stunden unter Durchblasen von Luft auf Schmelztemperatur hält und dabei innig verrührt. — 24. 6. 11.

22e. A. 6754/11. V. Seitz in Wrschowitz bei Prag. — Verfahren zur Vereinigung von hornartigen Massen, wie Gelalith, untereinander oder mit Perlmutter, vermittelst Klebstoffen unter Verwendung von Zwischenschichten aus Papier, Zelluloid etc. — 7. VIII. 11.

23a. A 1394/10. Dr. B. Lach in Wien. — Verfahren zur chemischen Reinigung von pflanzlichen und tierischen Oelen, Fettstoffen und Wachsarten, sowie Fettsäuren derselben, durch Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi und unter Verwendung eines katalytischen Mittels. — 19. II. 10.

29a. A. 7351/11. B. Loewe in Paris. — Verfahren und Vorrichtung zum Spinnen von künstlicher Seide und zum Ueberziehen von Textilfasern, wobei durch den die Hauptspinndüse passierenden, bereits gebildeten Faden ein oder mehrere, aus Hilfsspinndüsen austretende Fäden aus künstl. Seide mitgenommen werden, die sich um den Hauptfaden herumlegen, derart, daß ein Rohfaden aus zwei oder mehreren Grundfäden entsteht, der das Aussehen und die Eigenschaften von Kunstseide besitzt. 29. 8. 11 (31. 8. 10).

39a. A. 3401/11. G. L. Pauer in Wien. — Vulkanisierapparat, bestehend aus einem trommelförmigen Dampfgenerator mit runder, ebener Decke, die eine zentrale Säule trägt, auf welcher die Druckvorrichtungen angeordnet sind. — 15. 4. 11.

39b. A. 6901/10. Dr. K. Gottlob in Vysocan. — Herstellung von zur Ueberführung in Kautschuk etc. geeigneten Kohlenwasserstoffen durch Ueberleitung von vergasten Terpenen über glühende Körper, wobei Isopren etc. sofort nach ihrer Bildung außer Berührung mit der Energiequelle kommen. Der Anspruch 2 betrifft die kontinuierliche Zersetzung von flüssigen Terpenen durch Energiezufuhr, wie z. B. durch Eintauchen eines glühenden Heizkörpers, ultraviolettes Licht, elektr. Entladungen. — 30. 8. 10.

39b. A 4952/11. A. Heinemann in London. — Herstellung von Isopren durch Depolymerisation von Terpentinöl: Terpentinöldämpfe werden über fein verteiltes Kupfer oder Silber geleitet. 8. 6. 11 (10. 6. 10).

39b. A. 1793/11. G. Meyer in Schöneberg-Berlin. — Herstellung eines harten Materials aus Azetylzellulose, indem man essigäther- oder azetonlösliche Azetylzellulose unter Zusatz von nicht lösenden Flüssigkeiten mit an sich zur Lösung der Azetylzellulose nicht hinreichenden Mengen von die Azetylzellulose im Ueberschuß lösenden organischen Kampfersatzmitteln mechanisch unter Zuführung oder Erzeugung von Wärme verknetet. — 27. II. 11 (26. I. 10).

39b. A. 9487/10. H. P. Rasmussen in Dunedin (Neu-Seeland). — Herstellung einer für Isolierzwecke geeigneten Masse aus anorganischen Füllstoffen, Schwefel und Schellack unter Beimengung einer kleinen Menge von elastischem Erdharz (Elaterit). — 19. XII. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.)
und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

1. Septemb. 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◘ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 17

Im Gewerbe, in der Industrie und im Haushalt verwendbare Kitte.

Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. S. Halen.

Unter einem Kitt versteht man bekanntlich einen Stoff, mit dessen Hilfe man Glas, Porzellan, Holz, gewisse Metalle, Ofenkacheln usw. zusammenfügen, Dampfrohre dichten, verletzte Automobil- und Fahrradreifen reparieren und Gefäße bezw. Apparate mit schützenden Hüllen gegen Chemikalien und die Einwirkung des Feuers umgeben kann. Außerdem benützt man noch besondere Kitte (Zahnkitte) zum Ausfüllen hohler Zähne sowie zum Zusammenfügen von Stoffen, wie Schildpatt, Meerschaum u. dgl.

Unter den zahlreichen, der Industrie heutzutage zur Verfügung stehenden Kitten unterscheidet man nach ihren hauptsächlichen, die bindende Wirkung bedingenden Bestandteilen Oel-, Harz-, Kautschuk- oder Guttapercha-, Leim-, Stärke-, Eiweiß-, Mineralkitte u. a. m.

1. Die Oelkitte.

Die Oelkitte beruhen auf der Eigenschaft der trocknenden Oele, mit stark basischen Körpern in Wasser unlösliche, an der Luft zu steinharten Massen erstarrende Produkte (unlösliche Seifen) zu geben.

Der bekannteste Oelkitt ist der sogenannte Glaserkitt, der durch inniges Mischen von Leinöl mit äußerst fein geschlämmter, vollkommen trockener Kreide erhalten wird.

Dieser Kitt soll stets weichbleibend, wasserdicht und wasserfest sein, wenn man bei seiner Herstellung 20 % Mineralöl und event. 1,5 % Glyzerin dem Gemisch zusetzt (Adolf Seeleithner in Graz, österreich. Patent Nr. 17193).

An Stelle der Schlämmkreide verwendet Franz Horn in Magdeburg (D. R.-Patent Nr. 154220) Asphaltstein (bituminösen Kalkstein), der im wesentlichen aus kohlensaurem Kalk und Bitumen besteht und Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und kohlensaure Magnesia in geringen Mengen enthält. Diesen Kalkstein, der z. B. bei Limmer und Vorwohle in Deutschland gefunden wird, vermischt man nach Vorschrift des genannten Patentes mit rohen oder oxydierten Pflanzenölen und erzielt so einen durch zweimaligen Oelanstrich nicht durchschlagenden, sehr lange elastisch bleibenden Glaserkitt.

Dem Gemisch von Kreide und Leinöl (oder Firnis) verleibte W. George Williams in Hove Heu oder Stroh ein (britisches Patent Nr. 22673/1904).

Ferner kochte C. F. Ljungdahl Mehl, Wasser, Kreide und Leinöl und erhielt so einen brauchbaren Kitt (französisches Patent Nr. 425066).

Analog dem Kalk wirkt Bleiglätte (Bleioxyd) auf Leinöl, d. h. sie bildet ebenfalls mit dem Oel Bleiseifen. Es resultiert durch Mischen beider ein in kurzer Zeit festwerdender Kitt, der zum Einkitten von Glastafeln in Metallfassungen sehr geeignet ist.

Ersetzt man die Bleiglätte bei diesem Verfahren durch Mennige (das rote Bleioxyd), so erhält man den roten Mennige-Oelkitt, dem man aus ökonomischen Gründen Kreide zusetzen kann. Sein Hauptverwendungszweck ist das Verbinden von Wasserleitungs- und Gasrohren.

Gleichfalls gut verwendbare Kitte erhält man durch inniges Mischen von Leinöl oder Leinölfirnis mit Zinkoxyd (Zinkweiß und Zinkgrau).

Ferner sind hier die Kitte zu nennen, die unter dem Namen Mastix, Zement-Mastix oder Pierres de Mastic im Handel sind und durch Mischen von Leinöl mit Quarzsand, Kalkstein und Bleiglätte, oder Schlämmkreide gebrannter Magnesia, Bleizuckerlösung, Schlämmkreide und Bleiweiß (basisches Bleikarbonat) erhalten werden. Hauptsache hierbei ist, daß die einzelnen festen Materialien in staubfeinem Zustande mit dem Oel verarbeitet werden.

Ferner besteht der Mastix der Société Bonneville & Cie. (französisches Patent Nr. 332788 und Zusatzpatent Nr. 2035) aus einem Gemisch von Zinkstaub und trocknenden Oelen, sowie event. von Bleioxyd oder einer anderen geeigneten Bleiverbindung.

Mischt man geschlämmte Bleiglätte, Glasmehl und Leinölfirnis, so erzielt man einen guten Kitt für Waschbecken.

Wasserdicht ist ferner der Kitt, der durch Mischen von gelöschtem Kalk, Bleiglätte und gekochtem Leinöl entsteht und in heißem Zustande zur Verwendung kommt.

Für Steinbauten eignet sich der Oelkitt, der durch Durcharbeiten eines Gemisches von gebranntem Kalk,

Glaspulver, Ziegelmehl und Leinöl gewonnen wird. — Unter dem Namen Serbats Leinöl-Mastix geht ein aus Braunstein, Bleisulfat und Leinöl erhaltenes Produkt. — Aus einem Gemisch von Bleiglätte, gelöschtem Kalk, Sand und Leinölfirnis besteht der Oelkitt von Stephenson. — Tonerdeseife und Leinölfirnis dienen ferner zur Herstellung eines zum Verstreichen von Fugen verwendbaren, vollständig wasserdichten, bei hohen Temperaturen beständigen und daher zum Zusammenfügen von Marmorplatten in Badebassins geeigneten Kitts. — Außerordentlich hart werdend ist das Produkt, das durch Mischen von Infusorienerde, Mennige, Bleiglätte, Zinkweiß, gelöschtem Kalk und Leinölfirnis erhalten wird. — Mischt man Leinöl mit Bleiweiß und Gips, so resultiert ein rasch erhärtender Oelkitt. — Zum Dichten von Dampfrohren geeignet sind zwei Mischungen, von denen die eine aus Bleiglätte, gebranntem Kalk, Quarzsand und Leinöl besteht, während die andere neben dem Kalk, Graphit und geschlämmten Schwerspat (Bariumsulfat) aufweist. — Ebenfalls Bleiglätte neben Ziegelmehl enthält ein für Marmorkittungen geeignetes Präparat. — Zum Befestigen von Metallbuchstaben auf Glas dient vorzugsweise eine Mischung von Mastix, Bleiglätte, Bleiweiß und Leinöl. — Ein Gemisch von Kalk und Leinöl vermag in dünner Schicht Metallteile unter Anwendung von Druck zu verbinden. — Dagegen zeigt der sogenannte Leinöl-Metallkitt eine Zusammensetzung von Bleiweiß, Mennige, Braunstein, Graphit, Ton und Leinöl. — Pfeifenton enthalten die Oelkitte für Glas und Porzellan, die außerdem noch Bleiglätte bezw. Bleiweiß und Kalk, sowie Leinölfirnis bezw. gekochtes Leinöl aufweisen.

Gleichfalls Ton findet sich in dem für Rohrmuffen bestimmten Oelkitt, der ferner noch Mennige und Bleiglätte enthält.

Der Diamantkitt benannte, zum Kitten von Metall empfohlene Kitt wird durch Mischen von Bleiglätte, gebranntem Kalk, Schlämmkreide, Graphit und Leinöl hergestellt und findet in heißem Zustande Verwendung. Von diesem unterscheidet sich der Diamantkitt von Hager dadurch, daß er kalkfrei ist.

Zu den Oelkitten gehören auch die aus Kautschuk und Leinöl gewonnenen Kitte. Hier ist z. B. der wasserdichte Leinölkitt zu nennen, der durch Auflösen der aus Terpentin, Schwefelsäure und Zinkweiß erhältlichen Masse in einer Lösung von Kautschuk in Terpentin- und Leinöl erzielt wird.

Zum Abdichten von Fugen soll sich das von Sylvain Levy in Mutzig i. E. empfohlene Produkt eignen (D. R.-Patent Nr. 165142, französisches Patent Nr. 325208). Dieses wird dadurch erhalten, daß man Braunstein, Mennige, Bleiglätte, Leinöl und Terpentin mischt, diese Mischung etwa 6 Stunden lang kocht, wobei nur die festen Bestandteile, nämlich Harz zurückbleibt. Der so erhaltenen Mischung setzt man hierauf Guttapercha zu und kocht das Ganze nochmals etwa 12 Stunden lang. Es resultiert alsdann ein schwarzes, zäh elastisches Produkt, das durch Erhitzen dünnflüssig und in diesem Zustande verwendet wird.

Geschmolzenes Harz, Terpentin, Firnis, Bleiweiß und Mineralfarbe sind die Bestandteile einer Mischung, die nach dem D. R.-Patent Nr. 233780 (Alexander Mihalik in Budapest, österreichisches Patent Nr. 45764) auf mit wässeriger Bleiweißemulsion behandelte Bänder aufgebracht wird. Diese zum Ausfugen für Verglasungen bestimmten, so vorbehandelten Bänder werden nach dem Trocknen in Wasser eingeweicht, auf einer Seite mit einer durch erhöhten Bleiweißgehalt verdickten Harz-, Terpentin-, Firnis-, Bleiweiß-Mineralfarbenmischung und auf der anderen Seite mit einem an sich bekannten Oel überzogen.

Einen zum Einkitten großer Glasscheiben ausgezeichneten Kitt stellt der mit Leinöl befeuchtete Oelkautschuk (mit Salpetersäure behandeltes eingedicktes Leinöl) dar. Sehr gute, aber langsam erhärtende Kitte stellen endlich dicke Oelfirnisse und fette Lacke dar.

Aus der einschlägigen Patentliteratur sind noch die folgenden Oelkitte zu nennen:

S. Richard Thompson in Liverpool: Kreide, Eisenoxyd, Ziegelmehl, Graphit, Leinölfirnis (Rohrkitt). — G. E. Barthelmy (französisches Patent Nr. 372620): Mennige oder Zinkweiß oder dgl., Bleiweiß, Mineral- und Leinöl und Hanf- oder Asbestfasern (Dampfrohrkitt). — A. v. Daelen (französisches Patent Nr. 346226): Kreide, Bariumsulfat, Glas, Schwefel, Alkalisilikat, Mennige oder Beinschwarz und Leinöl (Dampfrohrkitt). — G. H. Lecler (französisches Patent Nr. 378106): Wachs, Bleioxyd, ev. Harz und gekochtes Leinöl (Mauerkitt). — H. Redhead in Newcastle on Tyne (britisches Patent Nr. 26673/1896, amerikanisches Patent Nr. 616560): Zement, Ziegelmehl, Kreide, Bleiglätte, Oelfirnis (Dichtungskitt). — W. Miller Walters (britisches Patent Nr. 3886/1893) und Chr. A. Jenssen in Middlessex (britisches Patent Nr. 18443/1892): Kreide, gel. Kalk, Gips, Baryt, Magnesiumkarbonat, Tonerde, Zinkoxyd, Harz und Leinöl. — A. Landverlin und J. Chipaux in Sille-le-Guilleaume (britisches Patent Nr. 28810/1902, französisches Patent Nr. 321545): Gepulverter Schiefer, Bleiweiß, Leinöl, Hanffasern (Dampfrohrkitt). — W. Richards in Windmill-Lane (britisches Patent Nr. 15841/1905): Mastix, Zement, Sand, gemahlenes Glas, Oel (Glaskitt). — Jules Teisset (französisches Patent Nr. 372643): Rückstände von der Alaunfabrikation, Infusorienerde, roter und blauer Bauxit, (Lein-) Oel. — Jean Nay in Bordeaux und Vittorio Revello in Cardiff (britisches Patent Nr. 1635/1906): Bleiweiß, Kautschuk, Kautschuklösungsmittel, Leinöl. — W. Whyte Cabena in London (britisches Patent Nr. 13648/1895): Ocker, Ruß, Farbenhäute und Leinöl (wasserdichter Kitt). — I. H. J. Bartels in Waterloo (britisches Patent Nr. 4154/1903): Kalk, Wasserglas, Leim, Leinsamenmehl (Holzkitt). — R. J. Doyle in Owen Sound (Kanada), (amerikanisches Patent Nr. 490548): Kalkwasser, Kochsalz, Alaun, weißer Vitriol, Rohpetroleum, fetter Ton, Lein- oder ein anderes trocknendes Oel (nicht brennbarer Kitt). — Samuel Richardson in Liverpool (amerikanisches Patent Nr. 615000): Pariserweiß, Eisenoxyd, Ziegelmehl, Graphit und Leinöl (Rohrkitt). — Oliver P. Michael in Marion (Ind.) (amerikanisches Patent Nr. 643518): Spanisch-Weiß, Kohle (Ruß), Leimpulver, Zimmtöl, Wasser (Fahrradkitt). — W. H. Simmons in San José (Kaliforn.) (amerikanisches Patent Nr. 680420): Rohpetroleum, Asphalt, Fichtenharz, Bleiweiß, Rizinusöl, Leinöl oder Leinölfirnis (Fahrradkitt). — H. J. Rosevelt in Little Silver (New-Yersey) (amerikanisches Patent Nr. 696148): (Mineral-) Ton und Leinöl. — A. L. Ginter in Newark (New-Yersey) (amerikanisches Patent Nr. 763746): Eisenoxyd, Firnis, Bleiweiß, Teer, Naphtha, Fischöl. — Th. Nadeau in Lebanon (New-Hampshire) (amerikanisches Patent Nr. 824736): Kaolin und Baumwollsamenöl (Cottonöl) (Glaserkitt). — J. R. Fitzgerald in Toronto (Ontario) (amerikanisches Patent Nr. 842190): Sand, Tonerde, Japanbraun, Benzin, Terpentin und Firnis. — Georges Glisson (britisches Patent Nr. 11366/1906, französisches Patent Nr. 361472): Kalk, Gips, Zinkoxyd, Kolophonium und Leinöl (Bürstenbinderkitt).

2. Die Harzkitte.

Wie aus folgendem ersichtlich, hat man auch vielfach die Harze zur Erzeugung brauchbarer Kitte herangezogen. So gelangt man durch Schmelzen von Gemischen von Kolophonium, Wachs und gelbem Ocker zu einem für Holzarbeiten geeigneten Kitt.



Ebenfalls Wachs und Kolophonium im Gemisch mit Terpentin dienen zur Erzielung eines Elfenbein- und Knochenkittes. Damar-, Kopalharz, Terpentin, Zinkweiß und Ultramarin ergeben eine für Uhrmacher zum Ausbessern von Emaillezifferblättern geeignete Masse. Außerdem finden Schellack, Elemi, Kolophonium, event. im Gemisch mit Wachs und Gips, Schwefel, Lauge, Petroleum usw. und Terpentin Verwendung zur Herstellung von Glaskitten u. dgl.

Ein einfacher Holzkitt besteht aus Schellack (100 Teile) und konzentriertem Alkohol (45 Teile).

Fichtenharz und Wachs geben im geschmolzenen Zustande mit feinst geraspelten Holzspänen eine zum Ausfüllen von Rissen im Holz geeignete Masse.

Ferner findet Kolophonium im Gemisch mit Schwefel, Eisenteilen oder Natronlauge, Wasser und Gips Anwendung zur Herstellung weiterer verschiedener Kitte. Das gleiche gilt von dem Schellack, der mit Terpentin und Petroleum oder Wasser und Borax, oder Mastix und Terpentin usw. brauchbare Kitte gibt.

Endlich hat man auch den Bernstein in geschmolzenem und wieder erstarrtem Zustande mit Benzin und Schwefelkohlenstoff zu einem Kitt verarbeitet, der zum Zusammenfügen von zu erwärmenden Porzellanstücken geeignet ist. Die mit ihm gekitteten Gegenstände sollen noch sehr lange Zeit benutzt werden können.

Durch die Patentliteratur sind die aus folgendem ersichtlichen Kitte bekannt geworden.

Zum steinharten Dichten und Verbinden von Steinzeugrohren und dergl. soll sich der von Eduard Zacharius in Ermsleben aus Kolophonium, Zement und Oel hergestellte und heiß zu verwendende Kitt eignen (D. R.-Patent Nr. 69 038).

Unverletzte Luftreifen sucht Waldemar Bartsch in Breslau durch Eingießen einer Mischung von Schellack, Spiritus, Terpentin und Nachpressen von Luft zu dichten (D. R.-Patent Nr. 110096, österr. Patent Nr. 1909).

Ferner hat die Firma Ph. Jos. Fink jr. in Mainz eine Mischung von Kolophonium, Gummiarabikum, Dextrin, Kopal, Weinsäure und Weinstein als Kitt für Fahrradluftreifen empfohlen (D. R.-Patent Nr. 200 445).

Harz, Magnesia und Speckstein innig gemischt unter Erwärmen ergeben nach Richard Thomä in Hohenstein-E. i. S. einen Kitt zur Verbindung von Kunststeinen mit Metall (D. R.-Patent Nr. 193 168).

Hiosuke Mizuhara in San Franzisko (amerikanisches Patent Nr. 559738): Schellack, Kampher, Japanerde und Alkali (Porzellankitt). — L. Champowich in New-Britain (Conn.) (amerikan. Patent Nr. 770675): Harz, Ruß, Sand und Eisenspäne. — Ch. F. le Fevre in Hagerstown (Maryland) (amerikanisches Patent Nr. 504 477): Harz, Borax und Leim.

Emulsionen aus ammoniakalischen Harzlösungen mit Dextrin und Glyzerin sollen nach J. Gaa in Basel zum automatischen Ausbessern von Luftschläuchen an Fahrrädern dienen (D. R.-Patent Nr. 102531).

3. Die Kautschukkitte.

Die Eigenschaft des Kautschuks und der Guttapercha sowie anderer Pflanzensäfte, die verschiedensten Materialien fest zusammenzufügen, ist zur Herstellung von Kitten in verschiedener Weise nutzbar gemacht worden.

In erster Linie handelt es sich hierbei um Mischungen von Kautschuk einem geeigneten Lösungsmittel (Chloroform, Benzin) und Mastix. Derartige Mischungen dienen zum Kitten von Glas und dergl. Zur Reparatur von Gummischuhen verwendet man zweckmäßig Lösungen von Kautschuk und Kolophonium in Chloroform und Terpentinöl. Ferner erhält man einen dauernd zähen Kitt durch Schmelzen eines Gemisches von Talg und Kautschuk und Einrühren von Kalk in dieses Gemenge. In diesem Gemisch kann man den Kalk durch Mennige ersetzen, wodurch ein harter Kautschukkitt erhalten wird.

Zum Verschmieren der Fugen von Fässern dient die von A. Schatteles und S. Klein in Lugos (Ungarn) in Vorschlag gebrachte Masse, die aus Vaselin, Paraffin, Kaolin und Guttapercha besteht (D. R.-Patent Nr. 40 445).

Geschwefelte Oele, Kautschuk und Baumwollfasern mischte J. Th. Wicks in Birmingham (britisches Patent Nr. 14417/1899) und gewann dadurch einen Kitt für Fahrradschläuche.

Mischt man eine Lösung von Kautschuk in Benzin oder Naphtha mit dem doppelten Gewicht des Kautschuks, Teer oder in Mineralöl erweichtem Pech oder Asphalt, so resultiert nach dem Vorschlage Edward Arthurs in West Drayton (Engl.) eine zum Verschließen von Verletzungen an Luftreifen dienende Masse (österreichisches Patent Nr. 1709).

Ein Gemisch von geschmolzenem Kautschuk, Kalk, Mehl und Glyzerin bildet den von Edward Thurlow in Melbourne und Percy Norman Hignett in St. Kilda (Victoria) empfohlenen Luftschlauchkitt (amerikanisches Patent Nr. 609636).

Zum gleichen Zwecke mischt Martin B. Grout in Nord-Yakima (Washington) Kautschuk, Benzin, Terpentin und Kollodium (amerik. Patent Nr. 632110).

Zum Ausbessern der Luftreifen und dgl. soll man mit Vorteil den aufzuklebenden Flecken mit Hilfe einer aus Paragummi, Guttapercha und Antimonzinnober, sowie Karmin in Petroleumessenz aufgelösten Mischung auf den beschädigten Teil des Reifens aufbringen und dann die ausgebesserte Stelle 12—20 Minuten lang einem Druck unter Erwärmen auf 75—80° C. aussetzen (Vulcana S. A. in Genf D. R.-Patent Nr. 242221).

Edward Blundell empfahl zur Reparatur von Fahrradreifen einen aus Rohguttapercha oder Mineralnaphtha, Schwefelkohlenstoff und Eeau de Cologne erhältlichen flüssigen Kitt (französ. Patent Nr. 328296, britische Patente Nr. 9650/1902 und 17431/1902).

E. Richard und J. Joussame in Bordeaux vermischen Guttapercha, Wachs, Harz, Talg, Fett und Thymian, um einen Luftschlauchkitt zu erzeugen (britisches Patent Nr. 16660/1904).

Endlich mischt Camille Jearsain in Lyon (britisches Patent Nr. 18075/1911) zu dem gleichen Zwecke Paragummi, Guttapercha, Antimonzinnober, Carmin, Leim und Petroleumessenz.

Durch Mischen von Holzmehl und einer Kautschuklösung erzielt L. L. Esun einen für Metallgefäße geeigneten Kitt (französisches Patent Nr. 340229).

Weiterhin sei der beiden in erster Linie als Lederkitte verwendbaren Präparate von Rasmus Jensen in Berlin und Vernon in Albersychan (Engl.) gedacht. Das erste besteht aus einer Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff und Aether (britisches Patent Nr. 28188/1907), das zweite dagegen ist ein Gemisch von Guttapercha, Harz, gelbem Schellack, Bleiweiß, Benzolin und Methylalkohol (britisches Patent Nr. 25166/1909).

Endlich erzeugte John Chr. Tallaferreo in Baltimore ein Dichtungsmittel durch Mischen halbflüssiger Pflanzensäfte (Gummi, Harz) mit Paraffinwachs (britisches Patent Nr. 20344/1910, amerikanisches Patent Nr. 965765).

Theodor Seehausen in Helsingborg (Schweden) (amerikanisches Patent Nr. 647119): Gemahlener vulkanisierter Kautschuk, Harzöl, Loohfahfasern, Solaröl, Terpentin, Kautschuk, Schwefel, Ammoniak, Soda und Bleiazetat (Fahrradschlauchfüllung).

Leslie R. Moore in Newton (Mass.) (amerikan. Patent Nr. 680387): Kautschuk gelöst in einem Petroleumdestillat und ein Reduktionsmittel, wie Pyrogallol.

George H. Chinnoek in Brooklyn (amerikanisches Patent Nr. 707550): Kautschuk, Wachs, Harz (Asphalt, Teer) und ein flüchtiges Oel.

Andrew Thoma in Cambridge (Massach.) (amerikanisches Patent Nr. 855868): Wachsspäne, Stearinpech, ein vegetabilischer Gummi wie Tema, Pontianac, Guttapercha, Balata u. dgl.

George Kelly in Hinsdale (Illinois) (amerikanisches Patent Nr. 870367): Wasserglas, Schwefel, Bleiweiß und Kautschuk.

Außer den genannten Kitten sind noch die Guttapercha enthaltenden Produkte zu nennen, die Mischungen der Ersteren mit Pech oder Asphalt, Benzin und Leinölfirnis, Asphalt, Kolophonium, Schwefelkohlenstoff und Petroleum, Fichtenharz oder Ammoniakharz darstellen und zum Kitten von Glas, Leder, Porzellan, Horn, Elfenbein, Hartkautschuk, Holz und Metall, sowie Pferdehufen Verwendung finden.

Zum Lederkitten kann man auch eine sirupdicke Lösung von Guttapercha in Schwefelkohlenstoff verdünnt mit Petroleum anwenden.

4. Die Leimkitte.

Auch der Leim und die Gelatine haben sich als Grundstoffe für Kitte gut bewährt.

So gibt Leim mit Wasser und Kalk erhitzt einen brauchbaren Glaserkitt, während sehr dickflüssiger Leim sich mit gelöschtem Kalk und Schwefelblumen zu einem Zinkkitt mischen läßt.

Zur Verbindung von Holz und Glas eignet sich der durch inniges Rühren einer dünnflüssigen Leimlösung mit Holzasche bis zur Sirupskonsistenz erhaltene Kitt. — Vereinigt man ferner Leim, Stärkemehl, geschlämmte Kreide, Terpentin, Alkohol und Wasser, so resultiert ein Porzellan- und Glaskitt.

Zum Dichtmachen von Petroleumfässern u. dergl. haben Dr. Rolof Jürgensen in Wöllau (Steiermark), Friedrich Nieß in Straßburg-Neudorf und Gustav Gümbel in Straßburg i. E. eine Mischung von auf 25° Bé. eingedampfter Abfalllaugen der Sulfitzellulosefabrikation, hydraulischem Kalk oder Zement oder einer anderen alkalischen Erde und Leim oder einem Eiweißstoff in Vorschlag gebracht (D. R.-Patent Nr. 73718).

Albert Skott in London (britisches Patent Nr. 9727): Milch, Gelatine, Fischleim, Carnauba-Wachs, Formaldehyd, ammoniakal. Gummi (Fahrradschlauchkitt). — A. Braido (französisches Patent Nr. 382154): Leim, Tragant, Zinkoxyd, Chlorkalk, Stärke, Holzmehl, Mehl, Anilin, Wasser (Fahrradschlauchkitt). — William G. Moore in London (amerikan. Patent Nr. 598324): Leim, Glyzerin, Chloroform (Fahrradschlauchkitt). — Adolfo de Clairmont in Topeka (Kansas), (amerikanisches Patent Nr. 698454): Leim, Zucker, Wasser, Korkmehl (Fahrradschlauchfüllung). — V. W. Bonthillier in Montreal (amerikan. Patent Nr. 645161): Gelatine, Pottasche, Alaun, Wasser. — J. F. West, Frank S. Masters und William E. Lott in Brookville (amerikan. Patent Nr. 909976): Leim, Gelatine, Glyzerin, Kaolin, Formaldehyd und Wasser (Fahrradschlauchfüllung). — F. M. Willet in Indianapolis (amerikanisches Patent Nr. 927304): Leim, Syrup, Glyzerin und venetianisches Terpentin (Fahrradschlauchfüllung). — Th. F. Odell in Nyack (New-York), (amerikanisches Patent Nr. 815207): Leim, Glyzerin, Alaun und Mehl (feuersicherer Kitt). — John H. Lewis in Joplin (Missouri), (amerikanisches Patent Nr. 961144): Leim, Wasser, Melasse, Leinöl, Chromalaun, Kaliumbichromat (Fahrradschlauchkitt). — P. Foucher (französisches Patent Nr. 393017): Leim oder dgl. Mehl, Glyzerin (Luftschlauchkitt).

Sogenannte Mundleime für Etiketten u. dgl. entstehen beim Mischen von Hausenblase mit Zucker und Wasser, sowie hellfarbigem Leim mit Zucker und Gummi arabicum.

Durch Mischen zweier Lösungen von Hausenblase, Wasser und Alkohol und Mastix, Alkohol und Ammoniakgummi resultiert der unter dem Namen Diamantkitt (für Glas) bekannte Kitt. Aus Gelatinelösung, alkoholischer Mastixlösung und geschlämmtem Zinkweiß besteht ferner der Leimkitt für Elfenbein und Knochen. Bleiglätte, konzentrierte Leimlösung und Bleiglätte sind die Bestandteile des für Holzgefäße verwendeten wasserdichten Leimkittes.

Zum Schluß sei noch der Chromleim für Glas und Porzellan genannt, der durch Mischen von Gelatine, Wasser und einer Kaliumbichromatlösung erhalten wird. Ein Gemisch von Glyzerin und einer Leimlösung gibt nach dem Erstarren des Leims ein dauernd elastisch bleibendes Produkt, das zum Befestigen von Stockgriffen mit den Stöcken vorteilhaft Verwendung finden kann.

Im Anschluß an die Leimkitte betrachten wir kurz die Präparate, die Gummi arabicum, Dextrin und andere Klebstoffe enthalten.

Aus plastischem Ton und Gummi arabicum durch nasses Mischen, Trocknen und Zerreiben gewinnt die Wächtersbacher Steingutfabrik in Schlierbach bei Wächtersbach einen Kitt, mit dessen Hilfe besondere zu diesem Zweck eigens hergestellte Miniaturbausteinchen für Modelle der Architekten, Bauhandwerker und Bauschüler zusammengefügt werden können (D. R.-Patent Nr. 30450).

Zum Ausfüllen von Parkettritzen und dgl. dient der sogenannte hygienische Kitt von Charles Bonafede, der aus Stärkekleister, Holzmehl, Borsäure (oder Natriumborat) und Sublimat erhalten wird (französisches Patent Nr. 344467, britisches Patent Nr. 24244/1905).

Ferner sind hier die Massen zu nennen, die nach Ch. Poirot (französisches Patent Nr. 425254) und F. Espitalier (französisches Patent Nr. 427224) zum Reparieren von Luftschläuchen an Fahrrädern bestimmt sind. Ersterer mischt Gummi arabicum, Talk, Malvenwurzel, Quatres-Fleurs, Farb- und Riechstoffe, während der Letztere sich ein Gemisch von Gummi arabicum, Kohle, Talk und Kaolin oder dgl. herstellte.

Dem gleichen Zwecke dienen die Mischungen von J. J. Collet in Paris (britisches Patent Nr. 28352/1904) [Dextrin oder Glucose, Seesalz oder Alaun, Alkohol und Wasser] und Bonandi (französisches Patent Nr. 400850) [Dextrin, Talk, Schwefelblumen, Holzspäne, Kohle, Wasser]. Schließlich mischte George A. la Vallée (britisches Patent Nr. 27394/1910) Dextrin, Borax, Zucker und gemahlenen Flachssamen.

William L. Lyman in Eagle Pass (Texas) (amerikanisches Patent Nr. 587982): Karamel, Wasser, Borsäure, Gummi (Dextrin, Gelatine, Gummi arabicum u. dgl.), (Fahrradschlauchkitt). — William Culveyhouse und Edwin S. Anderson in Dova (Delaware), (amerikanisches Patent Nr. 599317): Glucose, Mehl, Gummi arabicum, Wasser (Luftschlauchkitt). — Herbert du Cane in Darwen (Engl.), (amerikanisches Patent Nr. 608956): Zucker, Stärke, Gips, Farbstoff (Luftschlauchkitt). — John H. Wilson in Indianopolis (amerikanisches Patent Nr. 861150): Reismehl, Soda, Gummi arabicum, Alaun, Stärke, Ruß, Kochsalz, Schwefelsäure. — Henry S. Griswold in Phoenix (Arizona) (amerikanisches Patent Nr. 974134): Gummi (Tragant), Mehl und ein Antisepticum (Fahrradschlauchkitt). — Olin J. Campbell und Jacob B. Beam in Bigrun (Pennsylv.) (amerikanisches Patent Nr. 690903): Gummi arabicum, Ocker, Kreide, Reismehl und Ruß (Fahrradschlauchkitt. — Antoine Lavocat in Lyon (amerikan.



Patent Nr. 618894): Guttapercha, Balsam (Copaiva), Kalk, eine gesättigte Zelluloidlösung und ein Lösungsmittel (Chloroform) (Fahrradschlauchkitt). — Ica Gaa in Basel (amerikanisches Patent Nr. 616459): Gummi arabicum oder Guttapercha (oder Schellacklösung), Ammoniak, Zellulose, Glyzerin. — Dan. Charleston in Mebourne (amerikanisches Patent Nr. 832841, britisches Patent Nr. 19381/1905): Ammoniakal. Gummi (mehr oder weniger), Asa foetida, Copal-Gummi, Oppoponax-Gummi, Schellack-Gummi, Amerikan. Gummi, Wasser und Methylviolett (Luftschlauchkitt). — J. Ostberg in St. Kilda (britisches Patent Nr. 18054/1899, amerikanisches Patent Nr. 6377018): Harz, Gummi, gekochtes Leinöl, Zucker (Luftschlauchkitt). — Th. Smith in Richmond (britisches Patent Nr. 8595/1896): Harz (oder Wachs), Schwefeleisen, Schwefel, Schiefermehl, Tonerde. — H. J. Roofe in Flixton (britisches Patent Nr. 27067/1897): Schellack, Alkohol (Holzgeist), Zinkweiß (Luftschlauchkitt). — S. Hindley und G. R. Mc Kenzie in Kentish Town (britisches Patent Nr. 7913/1898): Harz, Leim, Bleiweiß, parischer Zement, Mineralöl. — W. Sheppard und E. Simpson in Chesterfield (britisches Patent Nr. 13392/1890): Harz, Talg und Leim (Luftschlauchkitt). — J. M. Groléas (französisches Patent Nr. 410681): Harz, Leim oder Dextrin, Schwefel, Gummi arabicum, Talk, Weinsäure, Ocker (Luftschlauchkitt).

(Schluß folgt.)

Formylzellulosen.

(Ameisensäureester der Zellulose.)

Von Edward C. Worden (Milburn N. J.) und Leo Rutstein.*)

Erst in den letzten zehn Jahren haben die Formylzellulosen als industrielle Möglichkeit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt. Die neuerlich aufgetretene Verminderung der Kosten für die Herstellung der Ameisensäure und die Tatsache, daß für ihre Darstellung kein Gegenstück zum Essigsäureanhydrid — — das teuerste bei der Bereitung der Zelluloseessigsäureester — vonnöten ist, haben in den letzten Jahren ein reges Interesse für sie wachgerufen. Die Ameisensäureester der Zellulose unterscheiden sich beträchtlich von den entsprechenden Essigsäureestern, ebenso wie die Essigsäure oder sonst ein Glied einer homologen Reihe sich von den höheren Gliedern dieser Reihe unterscheidet. Dieser Unterschied macht sich besonders in Bezug auf die Reaktion und die Löslichkeit geltend. Viele Lösungsmittel für die Essigsäureester der Zellulose lösen nicht die Ameisensäureester; Milchsäure macht hiervon eine bemerkenswerte Ausnahme. Die teilweise Wasseraufnahme der Essigsäureester von Zellulose, welche die Bildung einer Reihe von technisch sehr schätzenswerten Produkten zur Folge hat — schätzenswert, weil sie bedeutende Nachgiebigkeit und Dehnungswiderstand besitzen und in Azeton, sowie in anderen wirksamen und wohlfeilen Mitteln leicht löslich sind — findet bei den Ameisensäureestern kein Analogon. Während normale Zellulose der Einwirkung von Essigsäure unterworfen werden kann, ohne ihre morphologische Struktur einzubüßen, konnte faserige Formylzellulose als Handelsware bisher noch nicht mit Erfolg fabriziert werden.

Die Formylzellulosen können durch die meisten Prozesse, die für die Bildung der Essigsäureester gelten, hergestellt werden, aus Hydrozellulose oder anderer modifizierter Zellulose ohne Zuflucht zu esterbildenden Mitteln, aus Zellulosehydrat[1]) und den Abfällen der Kunstseidefabrikation.[2]) Denitrierte Nitrozellulosegespinste und klebrige Seidenabfälle haben sich als besonders geeignet erwiesen. Verglichen mit den Essigsäureestern wurde viel Zeit und eine Menge von Versuchen aufgewendet, um geeignete hydrolysierende Mittel und die Bedingungen, unter denen sie am besten wirken, aufzufinden. Für die Bildung des Ameisensäureesters aus natürlicher Zellulose (Baumwolle) wurden am meisten empfohlen: Schwefelsäure,[3]) Zinkchlorid und Schwefelsäure,[4]) Chlorwasserstoffgas,[5]) andere Halogene,[6]) Kombination von Schwefelsäure und Salzsäure, als Sulfurylchlorid,[7]) Pyrosulfurylchlorid[8]) und Chlorschwefelsäuren,[9]) gewisse aliphatische und aromatische schweflige Säuren und Ester aus Schwefelsäuren, wie Aethylschwefelsäure[10]) und die Phenolschwefelsäuren und -Sulfate. Die Zellulose kann nach Wunsch auch vor der Formylation (Umbildung in Ameisensäureester) gefärbt werden.[11]) Die Phosphoformate der Vereinigten Glanzstofffabriken A.-G.[12]) sollen besonders wertvoll sein, wenn sie mit gewissen plastisch machenden Körpern, z. B. Triphenylphosphat, kombiniert werden.

E. Berl und W. Smith haben gezeigt, daß Monoformylzellulose durch die Einwirkung von absoluter Ameisensäure bei Gegenwart von 5 Gewichtsprozenten

---

*) Die gebrauchten Abkürzungen bedeuten:
J. C. S. = Journal of the Chemical Society, London.
J. S. C. J. = Journal of the Society of Chemical Industry.
Chem. Abst. = Chemical Abstracts.
Kunst. = diese Zeitschrift.
Chem. Centr. = Chemisches Centralblatt.
EP = Englisches Patent.
USP = Vereinigte Staaten-Patent.
FP = Französisches Patent.
DRP = Deutsches Patent.
Can. P. = Canadisches Patent.
Ung. P. = Ungarisches Patent. usw.
DR Anm. = Deutsches Reichspatent angemeldet. usw.

[1]) USP 955082, 953677, *1910;* EP 17036, *1909;* FP 405293, *1909;* DRP 219162, 219163, *1907;* Aust. P. 45765; Ung. Anm. N. 952, 21. Juli *1909;* It. P. 103978, *1909;* außerdem J. S. C J. *1910:* 29, 417, 557, 1005.

[2]) US Anm. 575518, 4. August *1910;* EP 15700, *1910;* FP 420856, *1910;* DRP 233589, *1909;* Belg. P. 234433, *1911;* Oest. P. A. 5148, *1910;* Schweiz. P. 53585, *1910;* Ung. Anm. G. 3305, *1911;* EP Zusatz 6241, *1911;* FP 420856, *1910;* erster Zusatz 13. März *1911;* dazu J. S. C. J. *1910:* 29, 1199; *1911:* 30, 279; *1912:* 31, 279; *1911:* 30, 1050.

[3]) EP 2511, *1907;* FP 376262, *1907;* DRP 189836, 189837; dazu J. S. C. J. *1907:* 26, 634, 988.

[4]) USP 955082, *1910;* DRP 219163, *1907,* beschreiben die Wirkung von Ameisensäure und Zinkchlorid auf Zellulose, während USP 953677, *1910;* DRP 219162, *1907,* die Wirkung von Ameisensäure und Schwefelsäure angeben.

[5]) EP 2511, *1907;* FP 376262, *1907;* DRP 189836, 189837; ferner J. S. C. J. *1907:* 26, 634, 988.

[6]) EP 22237, *1911;* FP 435507, *1911;* Belg. P. 239564, *1911;* dazu J. S. C. J. *1912:* 31, 279, 329.

[7]) EP 24382, *1910;* FP 423197, *1910;* Schweiz. P. 54497, *1910;* Belg. P. 229995, *1910;* außerdem J. S. C. J. *1911:* 30, 615, 616; Chem. Abst. *1911:* 5, 3157.

[8]) FP 423197, *1910;* außerdem J. S. C. J. *1911:* 30, 615.

[9]) DRP 237765, *1909* (Zinkchlorid und Sulfurylchlorid) und DRP 237766, *1909* (Zinkchlorid und Chlorschwefelsäure).

[10]) FP 430606, *1911;* dazu J. S. C. J. *1911:* 30, 1375.

[11]) USP 994738, *1911;* EP 1556, *1911;* DRP 237210, *1910;* Belg. P. 233786, *1911;* Oest. Anm. A. 2376, *1911;* dazu J. S. C. J. *1911:* 30, 888, 1051, 1236, 1309; Chem. Ztg. *1912:* 36, 252.

[12]) E. P. 29246, *1910;* 309, *1911;* FP 423774, *1910;* DR Anm. 39b, V 9653, *1910;* Oest. P. A. 9872, *1910;* Ung. P. 3096, *1910;* hierzu J. S. C. J. *1911:* 30, 484, 615, 741, 888; Chem. Abst. *1911:* 5, 3340.

Schwefelsäure dargestellt werden kann, waren aber nicht imstande, technisch brauchbare Ester zu erhalten.[13]) R. Woodbridge fand, daß kein Ester entsteht,[14]) wenn das Anhydrid der Ameisensäure durch solche vom spezifischen Gewicht 1,20 ersetzt wird, während andererseits bei Anwendung der höchst konzentrierten Säure Filtrierpapier, bei 100° getrocknet, ein ebenso wirksames Ausgangsmaterial wie die nach der Methode von Girard bereitete Hydrozellulose ist. Nach seiner Methode werden 18 Gramm getrocknetes Filtrierpapier der Einwirkung von 100 g Ameisensäure, spez. Gew. 1,22, und von 10 g Schwefelsäure 16 Stunden lang bei 30 bis 35° ausgesetzt. Nach Verdünnung mit mehr Ameisensäure wird die schwere, zähe Masse von der unverändert gebliebenen Zellulose abfiltriert, in viel Wasser niedergeschlagen, bis zur Neutralisation gewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Das so erhaltene Produkt wurde löslich befunden in Ameisensäure, Zinkchlorid, unlöslich in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Azeton, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Azetylentetrachlorid, Aethylazetat, Amylazetat, Nitrobenzen, Anilin und in verdünnter Essig-, Schwefel- und Salzsäure. Die Unlöslichkeit des Ameisensäureesters in Azetylentetrachlorid dient zur qualitativen Unterscheidung und Trennung vom Essigsäureester.

Die Wiedergewinnung der Ameisensäure aus einer Mischung mit Schwefelsäure oder einer anderen Mineralsäure bietet Schwierigkeiten, und die Lösung der Zellulose ist ziemlich rascher Zersetzung unterworfen infolge der Gegenwart von relativ großen Mengen an wirksamer Mineralsäure. Wo das Endprodukt höchste Stärke besitzen muß, wie bei der Fabrikation von Kunstseide, fallen diese Nachteile ins Gewicht. Die Nitritfabrik A.-G. hat ein Verfahren[15]) angegeben, Zellulose in Ameisensäure löslich zu machen, um Lösungen von Formylzellulose zu erhalten, die zum Verspinnen brauchbar sind: Man bildet zuerst Hydrozellulose,[16]) wascht sie frei von anorganischer Säure und trocknet, worauf das getrocknete Produkt direkt in Ameisensäure und Zinkchlorid formyliert werden kann; die Patentnehmer behaupten, daß die Zersetzungserscheinungen hierbei ausbleiben. H. Deming zieht trockenen Chlorwasserstoff vor,[17]) indem er 3 Gramm Filterpapier in 100 g Ameisensäure sättigt, die vorher in trockenem Chlorwasserstoff bei Zimmertemperatur gesättigt wurde. Die Masse wurde nach 4 Stunden niedergeschlagen und fand sich langsam löslich in Ameisensäure, schwach löslich in Pyridin und unlöslich in den anderen Mitteln, welche die Essigsäureester lösen. Wenn der Ester vor dem Niederschlagen 24 Stunden lang in der Säure verbleibt, wird er zu einer modifizierten Zellulose verseift. Anstatt Chlorwasserstoff können Kombinationen der Halogene verwendet werden, die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation empfiehlt[18]) Chlor, Brom oder[19]) Jodmonochlorid, Jodtrichlorid, Jodmonobromid oder Bromchlorid. Nach dem patentierten Verfahren der J. P. Bemberg Aktiengesellschaft ist[20]) Chlorwasserstoffgas vorzuziehen, weil der Prozeß einen regelmäßigeren Verlauf nimmt und weniger Nebenprodukte gebildet werden; 2—4 Teile trockenes Chlorwasserstoffgas werden in 100 Teile Ameisensäure von 98—100% Stärke eingeleitet, worauf 20—30 Teile trockener Zellulose nach und nach zu der Mischung gesetzt werden. Nach einigen Stunden, während deren wiederholt umgerührt und die Temperatur zwischen 15° und 18° gehalten wird, geht die Zellulose ganz in Lösung. Nach beendeter Formylation wird die Masse in viel Wasser niedergeschlagen, bis zu neutraler Reaktion gewaschen und getrocknet. Bei dieser Zubereitungsart bildet die Formylzellulose ein weißes Pulver, das in Ameisensäure, Zinkchloridlösung, verdünnter Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure löslich ist.

Das wirksame Agens der Salz- oder Schwefelsäure kann, ohne die Wirksamkeit materiell herabzusetzen, modifiziert werden durch eine Kombination der beiden Säuren, indem man Sulfurylchlorid mit[21]) oder ohne[22]) Zinkchlorid anwendet. Man verwendet bei diesem Verfahren Chloride der Schwefelsäure, wie SO_2OHCl, SO_2Cl_2 und $S_2O_5Cl_2$ nach folgender Angabe[23]): 100 Gewichtsteile Zellulose — die zuvor rasch bei 105° getrocknet wurden — werden in 500 oder mehr Teilen Ameisensäure von 98—100% Stärke und 20—30 Teilen Sulfurylchlorid eingeweicht; die Lösung geht in ein bis zwei Tagen vor sich. Wo Zinkchlorid gebraucht wird, empfiehlt man entweder Sulfurylchlorid[24]) oder Chlor-

---

[13]) Berichte *1907:* 40, 903/8; Auszug in J. C. S. *1908:* 94i, 505; J. S. C. J. *1908:* 27, 534; Chem. Abst.: *1909:* 3, 838.

[14]) J. A. C. S. *1909:* 31, 1070; Auszug J. C. S. *1909:* 96i, 768; J. S. C. J. *1909:* 28, 1061; Chem. Abst. *1910:* 4, 667. Er konnte keine Formylzellulose darstellen, und seine Versuche zeigten, daß auch die Addition von einer kleinen Menge neutralen Lösungsmittels die Formylation praktisch aufhebt; ist dagegen das Lösungsmittel bis zu einem Betrag verringert, bei dem noch Formylation stattfinden kann, so wird das Produkt nachher durch die am Ende bestehende Mischung aufgelöst.

[15]) USP 955082, 953677, *1910;* EP 17036, *1909;* FP 405293, *1909;* DRP 219162, 219163, *1907;* Oest. P. 45765, *1909;* It. Pat. 103978; *1909;* Ung. Anm. N. 952, *1909;* Auszug J. S. C. J. *1910:* 29, 417, 557, 1005; Chem. Centr. *1910:* 972; Chem. Abstr. *1910:* 4, 2044; *1911:* 5, 1661. US Patente aufgenommen im Namen von S von Kapff. In Oest. Anm. A. 5655, *1909*, wird Schwefelsäure von 50° angegeben.

[16]) Nach ihrem Verfahren wird 1 Gewichtsteil Baumwolle in 15 Gewichtsteile Schwefelsäure von 55° Bé. gelegt, bis eine dicke, zähe Paste entsteht, die in Wasser niedergeschlagen, gewaschen und getrocknet wird. Die so erhaltene Masse wird in Ameisensäure von 95 bis 98% Stärke gelöst und ist dann gebrauchsfertig. Oder 50 Gewichtsteile Zinkchlorid werden in 40 Teilen Ameisensäure von 30 bis 40% Stärke gelöst, und 5—10 Gewichtsteile Zellulose mit dieser Mischung imprägniert, die sich je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch auflöst. Die Zellulose wird dann in Wasser niedergeschlagen, gewaschen, getrocknet und in Ameisensäure gelöst. Oder 30 Teile Zinkchlorid können in 100 Teilen konzentrierter Ameisensäure gelöst und 10—20 Teile Zellulose mit dieser Lösung imprägniert werden. Die Zellulose wird bei Zimmertemperatur allmählich, bei erhöhter Temperatur schneller gelöst, und es bilden sich Lösungen von Mono-, Di- oder Triformylzellulose. In dieser Modifikation, bei der Zinkchlorid als esterbildendes Mittel verwendet wird, gibt folgende Gleichung die gleichzeitige Wirkung von Zinkchlorid und Ameisensäure an, wobei die Bildung von Monoformylzellulose vorausgesetzt wird: $C_6H_{10}O_5 + HCOOH + x\,ZnCl_2 = C_6H_9O_4\,OHCO + x\,ZnCl_2 + H_2O$. Diese Formylzellulose kann durch Waschen mit Wasser vom Zinkchlorid befreit werden und gibt durch Auflösen in Ameisensäure eine zinkchloridfreie Lösung des Formyls. (USP 955082, *1909;* DRP 219163, *1907;* Oest. P. 45765.) Nach den Angaben der Patentnehmerin kann diese Lösung direkt zur Bildung von Kunstseide verwendet werden, indem man sie filtriert und durch sehr englöcherige Düsen preßt, wobei Wasser als koagulierendes Medium verwendet wird. Die Ameisensäure kann aus dem Wasser durch direkte Destillation wiedergewonnen werden, wobei aber zu beachten ist, daß die Siedepunkte von Wasser und Ameisensäure nur etwa einen Grad auseinanderliegen.

[17]) J. A. C. S. *1911:* 33, 1519; dazu J. S. C. J. *1911:* 30, 1111; J. C. S. *1911:* 100i 771; Chem. Abst. *1911:* 5, 3678. Er fand, daß eine Mischung von 30 ccm Ameisensäure vom spez. Gew. 1,22 und 70 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,40 und 10 g Chlorkalzium innerhalb 15 Minuten 1,5 g Zellulose lösen, während eine Mischung der beiden Säuren ohne Chlorkalzium keine Lösung binnen 24 Stunden erzielt.

[18]) EP 22237, *1911;* Auszug J. S. C. J. *1912:* 31, 279.

[19]) FP 435507, *1911;* Belg. P. 239564, *1911;* Auszug J. S. C. J. *1912:* 31, 329.

[20]) EP 2511, *1907;* FP 376262, *1907;* DRP 189836, 189837, *1908;* hierzu J. C. S. *1908:* 94i 321; J. S. C. J. *1907:* 26, 634, 988; Chem. Centr. *1908:* 1, 320; Chem. Abstr *1907:* 1, 2191; *1908:* 2, 1508.

[21]) DRP 237765, 237766, *1909;* EP 24980, *1910;* FP 422542, *1910;* Oest. P. 8776, 11. November *1910;* Auszug J. S. C. J. *1911:* 30, 532, 1172; Chem. Abst. *1912:* 6, 1672.

[22]) EP 24382, *1910;* FP 423197, *1910;* Schweiz. P. 54497, *1910;* Belg. P. 229995, *1910;* Auszug J. S. C. J. *1911:* 30, 615/6; Chem. Abstr. *1911:* 5, 3157.

[23]) Beispiel 3, EP 24382, *1910*

[24]) DRP 237765, *1909;* das Verfahren besteht in der Herstellung einer Mischung aus 100 Teilen Ameisensäure von 98—100% und 10 Teilen Sulfurylchlorid, in welche man 20 Teile trockene Baum-



schwefelsäure[25]) als Zusatz zur Ameisensäure. Die weiße voluminöse Masse, die sich beim Niederschlag der formylierten Zellulose in viel Wasser ergibt, ist löslich in Ameisensäure und in Zinkchloridlösung und unterscheidet sich von den Formylzellulosen der älteren Art durch ihre Löslichkeit in Pyridin. Die Patentnehmer geben an, daß nach dem Eindampfen von Lösungen ihrer Formylzellulose ein farbloser, durchsichtiger und biegsamer Film zurückbleibt. Nach dem Verfahren von C. E. Dreifus[26]) können Zelluloseester auch in der Kälte hergestellt werden durch die Wirkung von Ameisensäure auf Zellulose oder ihre Derivate, in Gegenwart von aliphatischem oder aromatischem Ester der Schwefelsäure, z. B. Aethylschwefelsäureester. Wo die Reaktion in Gegenwart von Lösungsmitteln ausgeführt wird, ergeben sich klebrigzähe Endprodukte, bei Abwesenheit von Lösungsmitteln gelatinöse Produkte. Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken haben gezeigt,[27]) daß die Hydrozellulosen, die man in großen Mengen zu billigem Preis erhalten kann, z. B. entnitrierte Nitrozellulosefäden, Lustrazellulosegespinste (aus dem Kupferammoniumverfahren) oder als Ausschuß von der Kunstseidefabrikation, ein sehr geeignetes Rohmaterial für die Gewinnung von Formylzellulose sind. Sie bringen diese Ausschußware in gewöhnliche Ameisensäure von 95 bis 100% Stärke, wärmen langsam an, bis die Zellulose in Lösung geht und können dann diese Lösung direkt mittels Durchpressen durch Spinndüsen zu künstlichen Gespinsten verarbeiten. Die Formylation des Rohmaterials kann auch bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, wird aber durch das Erwärmen auf 40—50° beschleunigt, während bei noch höherer Temperatur der Prozeß schnell von statten geht, die Lösungen aber zu dünn werden, wahrscheinlich wegen fortschreitender Hydrolyse der Hydrozellulose und der Bildung von höher und komplizierter hydrierten Formylzellulosen. Das beste Merkmal für die Qualität des gewünschten Produktes ist der Glanz und die Elastizität des aus den Lösungen hergestellten Films[28]). Nach Wunsch kann die Zellulose auch vor der Formylation in verschiedenen Tönen gefärbt werden, je nach der Art des Farbstoffes; Algol, Indanthren, Rosanthren, Helindon, Katigen etc. sind beständig gegenüber den Säuren, die bei der Formylation in Anwendung kommen.[29]) Zum Beispiel, 200 Teile Baumwolle, gefärbt mit Indanthren RS werden mit 100 Teilen Ameisensäure und 3—10 Teilen Schwefelsäure formyliert, so daß man eine dunkelblaue Lösung erhält, aus der die tiefblaue Formylzellulose gefällt und in der üblichen Weise mit Wasser, ohne Schaden für die Farbe, gewaschen werden kann. Sie ist in den üblichen Lösungsmitteln löslich und aus den Lösungen lassen sich blaue Films erzielen. Mit anderen passenden Farbstoffen wird das Verfahren in analoger Weise durchgeführt.

Die Anzahl der Lösungsmittel für Formylzellulose ist beschränkt, da viele Lösungsmittel der Azetylzellulose ungeeignet für die Formylzellulose sind oder gelatinierend auf sie wirken. Hierzu gehören: Azetylentetrachlorid ohne[30]) oder mit[31]) Methylalkohol, Triphenylphosphat[32]), Benzylbenzoat[33]), Methylformat[34]), Chloroform, Azeton, Chloral[35]), Chloranisol[36]), Chlorhydrine[37]), Chlorobenzylalkohol[38]), Kreosot[39]), Diazeton-Alkohol[40]), Epichlorhydrin[41]), Azetin[42]), Methylformat, Mannol[43]), Naphthylazetat[44]), Nitrobenzen[45]), Nitromethan[46]), Pentachloräthan und Alkohol[47]), Benzyldihydropulegon[48]), Chloral-

---

wolle verbringt. Die Reaktion setzt sofort ein und wird durch Erhöhung der Temperatur auf 30° beschleunigt; allmählich bildet sich eine zähflüssige Lösung von Formylzellulose, die durch Zusatz einer großen Wassermenge gefällt werden kann. Oder man bereitet eine Mischung aus 100 Teilen Ameisensäure von 95%, 5 Teilen Zinkchlorid und 10 Teilen Sulfurylchlorid und verbringt hierein 20 Teile Baumwolle. Nach mehrstündigem Stehenlassen ergibt sich eine sehr zähe farblose Lösung. Hydrozellulose und Oxyzellulose verhalten sich nach den Angaben des Patentnehmers ebenso oder ähnlich. Wenn die Temperatur niedriger gehalten und das Quantum des Katalysators verringert wird, so bilden sich höher formylierte Verbindungen.

[25]) DRP 237766, *1909*.

[26]) FP 430606, *1911;* hierzu J. S. C. J. *1911:* 30, 1375.

[27]) US Anm. 575518, 4. August *1910;* EP 15700, *1910*; Zusatz 6241, *1911;* FP 420856. *1910;* erster Zusatz 13. März *1911;* DRP 233589. *1909;* Belg. P. 234433, *1911;* Oest. P. A. 5148. *1910*; Schweiz. P. 53585, *1910*; Ung. Anm. G. 3306. *1911;* dazu J. S. C. J. *1910:* 29, 1199; *1911:* 30, 279, 1050; *1912:* 31, 279.

[28]) Es soll von Vorteil sein, die Lösungen nicht konzentrierter zu nehmen als 6% und bei einer Temperatur von etwa 25°. Hiervon kann dann der Ueberschuß an Ameisensäure in partiellem Vakuum abdestilliert werden, bis die gewünschte Konsistenz erreicht ist. Diese Methode gestattet nicht nur die ökonomische Wiedergewinnung des meisten Ueberschusses an Ameisensäure, sondern erleichtert auch die Verarbeitung der Formylzellulose mit anderen in Ameisensäure löslichen Substanzen, z. B. mit plastisch machenden Körpern. — Nicht nur Abfälle aus Kunstfäden sind verwendbar, sondern auch Zelluloselösungen, die aus irgend einem Grunde zum Verspinnen nicht mehr geeignet waren, können gefällt und die Zellulose zurückgewonnen, gewaschen und getrocknet und in Ameisensäureester übergeführt werden. Sollte es gerade an solchen Abfällen fehlen, so kann man sie eigens zu diesem Zweck herstellen, indem man Zellulose in Kupferammonium löst, mit Säure oder Alkali, ohne die Bildung von Fäden, niederschlägt, vom Kupfer befreit, auswascht und trocknet. Diese amorphe Hydrozellulose, dem Ausschuß aus Kunstseide entsprechend, der den ganzen Prozeß des Spinnens und Zurichtens durchlaufen hat, soll verschieden von der sein, die man z. B. erhält, wenn man 1 Molekel Zellulose in 1/2 Molekel Kupfer (in Form von Kupferammonium) durchtränkt, oder die man durch Mercerisieren der Baumwolle mittels Alkalihydroxyd bekommt. Die extra hergestellte Hydrozellulose bildet, den Patentinhabern zufolge, etwas langsamer ihre Ester als die gewöhnlichen Fadenabfälle und ergibt relativ dicke Lösungen, offenbar weil die Zelluloseaggregate höheren oder verschiedenen Wassergehalt besitzen als die gleichmäßiger getrockneten Fäden.

[29]) USP 994738, *1911;* EP 1556, *1911;* DRP 237210, *1910;* Belg. P. 233786, *1911;* Oest. Anm. A. 2376, *1911;* Auszug J. S. C. J. *1911:* 30, 888, 1051, 1236, 1309; Chem. Ztg. *1912:* 36, 252; FF 427425, *1911*.

[30]) USP 804960, *1905;* EP 6751, *1903;* FP 352897, *1905;* DRP 175379, *1904;* 188542, *1905*.

[31]) USP 1009116, *1911;* FP 417319, *1910*.

[32]) EP 10794, *1910;* FP 415517, *1910,* ohne Harnstoff; EP 10795, *1910;* FP 415518, *1910,* mit Harnstoff.

[33]) USP 1027619, *1912;* FP 432264, *1911;* erster Zusatz 7. Juli *1911;* zweiter Zusatz 15. Juli *1911*; dritter Zusatz 13. September *1911*; EP 20978, *1911*; Belg. P. 241250, *1911*; siehe auch USP 961360, *1910*; EP 13692, *1910*.

[34]) USP 972464, *1910*.

[35]) EP 9357, *1907*; FP 377010, *1907*; DRP 189703, *1902*, Zusatz zu DRP 152111, *1902*; DRP 220228, *1907*; FP 432264, *1911*; Belg. P. 241251, *1911*. — USP 774677, *1904*; EP 7088, *1902*; FP 319724, *1902*; Zusatz Nr. 811, 18. März 1902, zu diesem; DRP 145106, *1902*; DRP 151918, *1902*; Zusatz zu vorigem; DRP 152111, *1902*. — EP 27258, *1910*; FP 491530, *1910*; Zusatz Nr. 13237, 29. September *1911*, zu vorigem; EP 11354, 18193, *1909*; EP 13100, *1910*; FP 408370, *1910*; erster Zusatz hierzu Nr. 12469, 13. April *1910*; zweiter Zusatz 11. Juni *1910*; Oest. Anm. 29 b, 1642, 21. Juni *1909*.

[36]) FP 432264, *1911*; Belg. P. 241251, *1911*.

[37]) USP 1005454, *1911*; EP 476, *1910*; FP 411298, *1910*; Oest. P. 50656, *1910*; Belg. P. 222106, *1910*; Ung. Anm. M. 3691, 30. Dezember *1909*; Schweiz. P. 51839, *1910*.

[38]) FP 432264, *1911*; Belg. P. 241251, *1911*.

[39]) FP 354942, *1905*; erster Zusatz hierzu 8. Juni *1905*; EP 12277, 12278, *1905*; DRP 185240, 185241, *1906*; EP 12976, *1909*; FP 411126, *1909*; Oest. Anm. 9533, 2. Juni *1909*; Ung. Anm. R. 2398, 23. Dezember *1909*; Port. P. 7107, 12. Dez. *1909*.

[40]) USP 1003438, *1911*; EP 11728, *1911*; FP 429754, *1911*; DRP 246967, *1910*; Can. P. 136538, *1911*.

[41]) USP 734123, *1903*; 790565, *1905*; EP 21628, *1901*; DRP 153350, 159524, *1901*; FP 317007, *1901*; It. P. 62042, *1901*; Oest. P. 31391.

[42]) FP 397429, *1908*; DRP 228867, *1907*; FP 417027, *1910*; EP 19735, *1908*; F 393963, *1908*; DRP 223793, *1907*; Oest. P. 51094, *1908*; DRP 210519, *1907*; USP 1015155, *1912*; Schweiz. P. 52437; Oest. P. 47889.

[43]) FP 432264, *1911*; Belg. P. 241251, *1911*.

[44]) USP 729990, *1903*; DRP 162239, *1902*.

[45]) USP 734123, *1903*; 790565, *1905*; EP 21628, *1901*; DRP 153350, 159524, *1901*; FP 317007, *1901*; It. P. 62042, *1901*; Oest. P. 31391.

[46]) DRP 201907, *1907*.

[47]) FP 432047, *1911*; Belg. P. 241252, *1911*; FP 432264, *1911*; Belg. P. 241251, *1911*.

[48]) DRP 202720, *1907*.

alkoholat[49]), Azetyl-Alkyl-Anilin[50]), Naphtholazetat[51]), Chlorpalmitinsäure[52]), Aethylenchlorhydrin[53]), Azetodichlorhydrin und Alkohol[54]), Aethylenchlorid und Alkohol[55]), Aethylenazetochlorhydrin[56]).

Die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A. G. fanden in Milchsäure[57]) ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Ameisensäureester, nachdem Waite schon vorher[58]) die lösende Wirkung dieser Säure auf die entsprechenden Essigsäureester erkannt hatte. Die Glanzstoff-Fabriken lösen 10 Gewichtsteile Kunstseidenabfälle in etwa 100 Teilen Ameisensäure und setzen etwa 50 Gewichtsteile 80%iger Milchsäure hinzu; der Ueberschuß an Ameisensäure wird in unvollkommenem Vakuum bei einer Temperatur von ca. 40° verdampft und für den ferneren Verbrauch wiedergewonnen. Der verbleibende zähe Sirup kann in Fäden ausgezogen werden, oder man läßt ihn zu einer biegsamen plastischen Masse erkalten. Soll die Masse nicht sauer reagieren, so wäscht man die Säure mit Wasser aus. Da die Zellulose sich in Ameisensäure zu einem Derivat dieser Säure löst, so folgt daraus, daß das sich ergebende Produkt in Ameisensäure löslich sein muß. Die Internationale Zelluloseester-Gesellschaft hat sich ein ähnliches Verfahren patentieren[59]) lassen, bei dem Formylzellulose durch die vereinigte Wirkung von Ameisensäure und Milchsäure plastisch gemacht wird. Anstatt Milchsäure läßt sich auch Phosphorsäure verwenden, wobei sich die im Handel erhältliche sirupdicke Orthophosphorsäure als am vorteilhaftesten erwiesen hat[60]). Das beste Ergebnis soll man erzielen, wenn man 1 Kilo ca. 99%iger Ameisensäure mit 1 Kilo Handelsphosphorsäure von ca 84% Stärke mischt und 200 Gramm entfetteter, leicht gebleichter Baumwolle hineinrührt. Nach einigen Stunden ist die Zellulose in eine leicht gefärbte zähflüssige Lösung übergegangen, die in Fasern, Fäden usw. verarbeitet werden kann. Um dieses Produkt plastisch zu machen[61]), wird eine Lösung dieser Formylzellulose bezw. Phosphorformylzellulose mit Amylazetat, Amylformat, Methylalkohol, Aethylalkohol oder einer Mischung von Kohlenwasserstoffen und Alkohol verdünnt, worauf der Ester sofort sich als zusammenhängende zähflüssige Masse ausscheidet, die auf den Boden des Gefäßes fällt. Die darüberstehende Flüssigkeit kann abgegossen und der Niederschlag mit irgend einem Fällungsmittel gewaschen werden, worauf zuletzt ein halbfestes, durchscheinendes, gelatinöses Gerinnsel verbleibt, das leicht mit Triphenylphosphat mischbar ist und damit eine harte, feste, durchscheinende plastische Masse ergibt.[62])

Seit 1902 haben E. Thomson und J. Callan ein Patent[63]) auf den Gebrauch von Zelluloseestern, einschließlich Ameisensäureesters, als isolierenden Anstriches für elektrische Leiter. Der zu isolierende Draht erhält zuerst einen gut haftenden Anstrich, wie Canadabalsam oder venetianisches Terpentinöl, worauf der isolierende Zelluloseester in Lösung zu wiederholten Malen aufgetragen wird. C. Ellis hat Kombinationen[64]) von Chloral mit Rizinusöl, Amylazetat, Methylazeton, Methylazetylketon und Formylzellulose beschrieben als plastische Massen von großem Handelswert. Bei der Fabrikation von Kunstseide nach dem Verfahren der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. werden die Lösungen der Formylzellulose zuerst mit einem nichtlösenden Mittel bis nahe an den Fällungs- oder Gerinnungspunkt verdünnt und dann durch Düsen in ein Wasserbad zur Fällung gespritzt, worauf der Faden sich plötzlich oder doch schneller als sonst bildet. Es wird behauptet, daß der Faden dann schneller, ohne Gefahr zu reißen, ausgezogen werden kann und ein Zusammenkleben der Fäden vermieden wird.

Nach dem Interesse zu urteilen, das diesen Estern, wie die angeführten Daten zeigen, zugewandt wird — und die meisten rühren ja aus den letzten fünf Jahren her —, werden die Formylzellulosen binnen kurzem sich auf eine starke wirtschaftliche Grundlage als lebensfähige Konkurrenten mit den Essigsäureestern stellen. Die Auffindung von geeigneten und dabei billigen Lösungsmitteln und von plastisch machenden Körpern wäre ein weiter Schritt vorwärts, um diesem Zweig der Industrie von Zelluseestern die solide Grundlage zu verschaffen.

(Uebersetzt von H. Boerner.)

[49]) EP 26657, *1909*; FP 421010, *1910*.

[50]) FP 427804, *1910*.

[51]) FP 432264, *1911*; Belg. P. 241251, *1911*.

[52]) USP 855556, *1907*; 962877, *1910*.

[53]) USP 1027614, *1912*; siehe auch USP 1027617, *1912*.

[54]) USP 1027486, *1912*

[55]) USP 1027616, *1912*.

[56]) USP 1027615, *1912*; siehe auch USP 1027618, *1912*.

[57]) EP 8313, *1911*; FP 428069, *1911*; dazu J. S. C. J. *1911*: 30, 1150, 1156.

[58]) USP 690211, *1901*.

[59]) DRP 239701, *1910*; siehe auch Fürst Donnersmarcksche Kunstseiden- und Azetatwerke, DRP 237599, *1907*; USP 922340, *1909*; EP 6554, *1909*; FP 400652, *1909*.

[60]) EP 29246, *1910*; EP 309, *1911*; FP 423774, *1910*; DR Anm. 39 b, V 9653, 1910; Oest. P. 39 b. A. 9872, *1912*; Ung. P. 3096, *1910*; Schweiz. P. 53777; Auszug J. S. C. J. *1911*: 30, 448, 615, 741, 888; Chem. Abst. *1911*: 5, 3340; Kunst *1912*: 2, 255.

[61]) USP 1029341, *1912*; EP 8313, *1911*; FP 428069, *1911*; dazu J. S. C. J. *1911*: 30, 1050, 1056.

[62]) Z. B., ein kg Ausschuß von Kunstseide wird in 10 kg 98%iger Ameisensäure gelöst und mit 3—4 kg Amylazetat gemischt. Beim Umrühren fällt eine halbfeste Masse von Formylzellulose aus, und dieses Ausfallen dauert beim Stehen der Lösung von selbst fort, bis zuletzt eine gallertige Masse bleibt. Hierauf werden 2 kg Kampher zugegeben und die Masse plastisch durchgeknetet. Oder, man rührt 1 kg Baumwolle oder andere Zellulose in eine Mischung von 10 kg Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,75 und 10 kg konzentrierter Ameisensäure, worauf der Ester mittels einer Mischung von Toluol und Aethylalkohol gefällt wird. Ist das zuerst weißliche Gerinnsel nahezu durchsichtig und fest geworden, so knetet man 150 g Triphenylphosphat hinein.

[63]) USP 695127, *1902*; Erneuerung 11997, *1902*.

[64]) USP 969490, *1911*; hierzu J. S. C. J. *1911*: 30, 1051.

[65]) EP 3973, *1911*; FP 426436, *1911*; Oest. Anm. A. 327, *1911*; hierzu J. S. C. J. *1911*: 30, 950, 1156.

Die Nitro-Kunstseide.

Von Ingenieur-Chemiker W. Mitscherling.

(Schluß.)

Als Ausgangsmaterial dient Chlornatrium, das auf elektrolytischem Wege in Natriumhypochloritlösung übergeführt wird.

Allgemeines über die zur elektrochemischen Gewinnung von Bleichflüssigkeit erforderlichen Rohmaterialien. Wie ich schon sagte, ist für die elektrochemische Herstellung von Bleichflüssigkeit das hauptsächlichste Ausgangsmaterial eine wässrige Lösung von Steinsalz (Chlornatrium), zu welcher je nach dem zur Anwendung gelangenden Verfahren noch gewisse Zusätze gegeben werden. Man muß ausschließlich gutes Wasser verwenden. Hartes Brunnen- oder Quellwasser kann im allgemeinen durch Aetzkalk, wodurch der doppelkohlensaure Kalk ausgefällt wird, verwendbar gemacht werden. Allerdings liegt die Ursache an einem Mißerfolg nicht am Wasser allein, vielmehr ist es unbedingt notwendig, die Verunreinigungen des Steinsalzes mit in Betracht zu ziehen. Nach der Ermittlung ge-



nauer Analysen lassen sich die Verunreinigungen leicht unschädlich machen.

Das Steinsalz muß natürlich möglichst rein sein, insbesondere sollen bei der Elektrolyse von Salzlösung Sulfate, lösliche Magnesiumverbindungen, sowie Säure und Alkalien in nur geringen Mengen vorhanden sein.

Besonders nachteilig wirken Natriumsulfat ($Na_2 SO_4$), Magnesiumchlorid ($Mg Cl_2$), Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3). Kaliumsulfat in Form von Gips ist weniger, in Form von Anhydrit dagegen überhaupt nicht schädlich.

Das für technische Zwecke zur Verfügung stehende Steinsalz ist nie rein, sondern enthält in größeren oder geringeren Mengen Verunreinigungen, die schädlich wirken. Andere als oben erwähnte Verunreinigungen sind von geringer Bedeutung.

Ich gebe noch einige Analysenresultate an, um daraus zu ersehen, wie ein Salz beschaffen sein muß, um für unsere Bleiche Verwendung zu finden.

	I	II	III
Na Cl	99.34	99.11	98.142
Ca SO_4	0.19	0.16	0.706
Mg SO_4	0.18	0.14	0.241
K_2 SO_4	0.00	0.00	0.187
Mg Cl_2	0.00	0.00	0.233
H_2 O	0.03	0.02	0.249
Unlösl. (Anhydrit)	0.26	0.57	0.243

Schon in der Tabelle III finden wir ein Salz, welches nur mit großer Vorsicht Verwendung finden darf, da es sehr viel Magnesiumsalze enthält, welche Abscheidungen schleimiger Natur von Magnesiumhydroxyd in den elektrolytischen Apparaten bewirken, die im Verlauf des ganzen Prozesses stören; gleichzeitig sind noch organische Stoffe zugegen, die das Auftreten von Schaum verursachen, der, wenn nicht direkt nachteilig, so doch störend sein kann.

Da nach den steuerbehördlichen Bestimmungen das reine Betriebssalz („denaturiert") mit allen möglichen Stoffen, wie Petroleum, Kienöl usw. verunreinigt wird, so kommt diese nicht zu umgehende Störung noch hinzu.

Als Zusätze finden Verwendung Aetzkalk CaO_2H_2, Aetznatron NaOH, Soda Na_2CO_3, Chlorcalcium $CaCl_2$, Harzseife und einige organische Stoffe.

Einrichtung des Bleichhauses. Es findet hier hauptsächlich der Apparat von Siemens & Halske Anwendung. An der Hand meiner Skizze, Figur 6, wird man ein übersichtliches Bild erlangen.

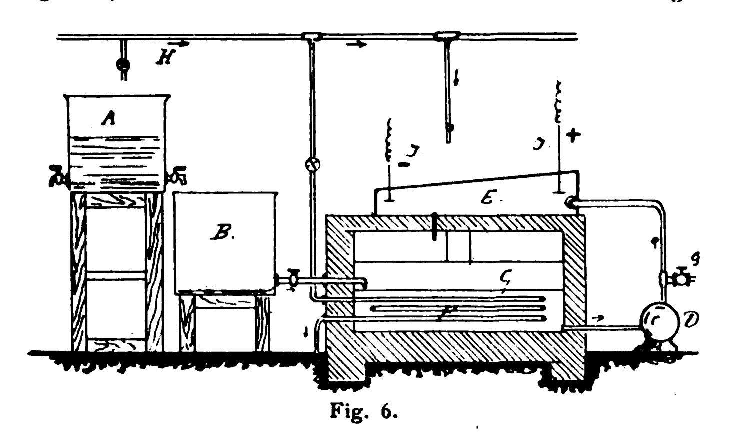


Fig. 6.

In A wird das Salz aufgelöst, im Bassin B nach Bedarf verdünnt und zum Abklären stehen gelassen. Die fertige klare Salzlösung wird in das zum Elektrolyseur gehörigen Kühlbassin C eingelassen, von wo sie mit Hilfe einer kleinen Zirkulations-Zentrifugalpumpe D kontinuierlich durch den Elektrolyseur E befördert wird. Hier erfolgt die elektrochemische Zersetzung und damit die Umsetzung der Salzlösung in Bleichflüssigkeit. F ist die Bleichkühlschlange für gewöhnliches Leitungswasser. Die Zirkulation durch den Elektrolyseur wird so lange fortgesetzt, bis die genügende Konzentration erreicht ist. Der Strom wird nun abgestellt und die Lösung mit der gleichen Zentrifugalpumpe durch die Oeffnung G gleich in den Betrieb genommen. H stellt die Wasserleitung dar. Auf die eingehende Handhabung der Apparate kann ich in dieser Arbeit nicht eingehen. Ich will nur bemerken, daß besonders Konstruktionen und Materialschwierigkeiten da auftreten, wo man Anode und Katode aus verschiedenem Elektrodematerial wählt. Diesem wird Abhilfe durch das Verfahren D. R. P. 186452, D. R. P. 159662, D. R. P. 186453, D. R. P. 88341, D. R. P. 125882, D. R. P. 132588 und D. R. P. 138537 geschaffen.

Im großen ganzen gelangen in den Betrieben die folgenden Systeme von Bleichelektrolyseuren in Anwendung: 1. Siemens & Halske, 2. Dr. Karl Keller, hergestellt bei Siemens & Halske, A.-G., Wernerwerk, 3. System Dr. Schoop, System Haas und Dr. Oettel, 4. System Vogelsang.

Ich führe noch an, daß speziell über die elektrische Bleiche von den Herren Willy Ebert und Josef Nußbaum, Berlin, ein neues Werk erschienen ist, das über jeden Punkt, sowie im allgemeinen als auch im einzelnen Aufschluß gibt.

Die Bleichlösung wird bei 40° C verwendet. In den Betriebsuntersuchungen muß auf 1 Liter Bleichflüssigkeit 0,5 g aktives Cl festgestellt werden.

Als saures Bad findet H_2CO_4, HNO_3 und HCl Verwendung.

Das Chlor der Salzsäure läßt sich später am leichtesten auswaschen, HCl wird daher mit Vorliebe verwendet, ferner gibt sie der Seide einen weichen Griff, Schwefelsäure verhält sich ebenso, ist aber viel teurer und wird daher nicht angewendet. Salpetersäure hat nur den einen Vorzug, daß sie die Seide knirschend macht, was ihr den Anschein echter Seide gibt, sonst vermeidet man gerne jedes Nitrat.

Fällt die gebleichte Seide zu hart aus, so kann man sie leicht durch Seifenlösung wieder weich machen. Ich gebe hier keine bestimmten Zahlen an, da die Menge der anzuwendenden Seifenlösung ganz von den der Härte der Seide abhängig ist, im allgemeinen wird als Maximum eine 1 prozentige Seifenlösung angenommen (Gewichtsprozente).

In verschiedenen Fabriken wird die Seide vor dem Bleichen abgeweicht, indem sie mit neutralen Seifen oder wasserlöslichen Oelen bei 50° C 1 Stunde lang behandelt wird.

Nachdem nun die Seide den Bleichprozeß passiert hat, wird sie gut ausgewaschen, der größte Teil des Wassers in Zentrifugen vorsichtig abgeschleudert und bei gelinder Temperatur getrocknet.

Es ist nun Ansichtssache, ob man schnell und warm oder langsam und kalt trocknet. Mir sind alle Trockenverfahren bekannt, allein ich habe die Beobachtung oft genug gemacht, daß beim heißen Trocknen der unvermeidliche Wasserdampf die Festigkeit stark beeinflußt, außerdem dehnen, respektive ziehen sich die Fäden ungleichmäßig, was beim späteren Strecken der Seide durch Reißen der Fäden in den Docken bemerkbar wird. Allerdings hat schnell getrocknete Seide einen relativ höheren Glanz. Ich würde Seiden, die roh, also nur gebleicht, direkt verwendet werden, heiß, hingegen Seiden, die noch gefärbt werden sollen, kalt trocknen.

Der Glanz der Kunstseide wird durch Kalandrieren oder Satinieren etwas erhöht. Stahlwalzen erzeugen

den schärfsten Glanz; um nun den Effekt noch zu erhöhen, werden die Walzen mit einer Bohrung versehen, welche zum Einströmen von Dampf dient. Immerhin dürfte diese Operation durchaus nicht vorteilhaft sein, da die Faser dadurch leidet.

Die Qualität der Seide wird nach dem Glanz und der Festigkeit bestimmt.

Fassen wir nun alles zusammen und bauen nach dem Gesagten eine Kunstseidefabrik, so müßten sie nach dem folgenden Situationsplan angelegt werden.

Figur 7 veranschaulicht uns eine Kunstseideanlage nach modernstem Stil. Es soll darauf Gewicht gelegt werden, daß die Gebäude alle einstöckig sind, und obere Beleuchtung haben. Daß man möglichst am Bahnkörper baut, ist wohl selbstverständlich. Ferner muß Sorge getragen werden, daß genügend Wasser vorhanden ist, da letzteres bei der Fabrikation außerordentlich viel beansprucht wird.

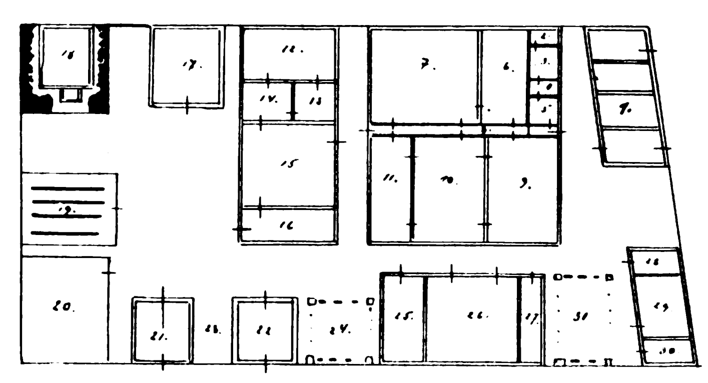


Fig. 7.

1. Bau und Direktorwohnung. 2. Wägezimmer des Laboratoriums. 3. Allgemeines Laboratorium. 4. Nitrierlaboratorium. 5. Vorzimmer für Chemikalien und Glas. 6. Raum zum Präparieren der Baumwolle für die Nitrierung. 7. Waschhaus enthält 2—3 Holländer-, 4—5 Holzbottiche zum Waschen der Nitrozellulose, eine Schleuder. 8. Korridor. 9. Nitrierhaus I, enthält eine doppelte Batterie hängender Tauchbottiche (zirka 20—30 Stück zusammen), 2 Zentrifugen, 1 Säuremischkasten. 10. Dasselbe. 11. Säuremischhaus. 12. Denitrierhaus. 13. Bleiche. 14. Zwirnraum. 15. Spinnsaal. 16. Kollodiumhaus. 17. Destillationsraum zum Wiedergewinnen von Methylalkohol, Aether, Alkohol aus dem Lösungsmittel. 18. Trokkenhaus für Kollodiumwolle, tief gebaut und von einem Erdwall umgeben. 19. Klärgrube. 20. Wasserreinigungsvorort. 21. 22. 23. 24. Schuppen. 25. Kesselhaus. 26. Maschinensaal. 27. Reparaturwerkstatt. 28. Wage. 29. Kantine. 30. Baderaum. 31. Kohlenbunker.

Was die Wasserreinigung anbetrifft, so möchte ich nicht übergehen, einen besonderen, recht häufig auftretenden Fall anzudeuten.

Die meisten Fabrikwasser sind durch eisensaures Humin verunreinigt. Man kann solche Wasser vollkommen mit Aluminiumsulfat reinigen $Al_2(SO_4)_3$. Die Fällung ist eine mechanische und muß daher das Wasser durch Sandfilter fließen. Hier muß besonders beobachtet werden, daß kein Ueberschuß von Aluminiumsulfat zugesetzt wird, da sonst leicht freie Schwefelsäure im Wasser nachweisbar ist, die dem Betriebe schadet. Ebenso würde ein Ueberschuß absolut nicht reinigend wirken. Die normale Menge ist ungefähr 30 g pro 1 cbm.

Die Abwässer hingegen sind äußerst schwer zu reinigen und muß hier eine besonders scharfe Kontrolle ausgeübt werden. Man kann die schädlichen Substanzen mit gelöschtem Kalk im Ueberschusse fällen. Es gibt sehr verschiedene Reinigungsanlagen, aber mehr oder weniger arbeiten sie alle unzuverlässig und bleibt die Reinigungsanlage immer ein Sorgenkind der Fabrik.

Die fertige Kunstseide. Die Nitrokunstseide zeigt einen viel höheren Glanz als die Naturseide, fühlt sich aber etwas härter als diese an und hat nicht das Charakteristische der Maulbeerseide, den streckenden Griff. Die Dichtigkeit beträgt nach neueren Angaben 1,40—1,66. Im allgemeinen kann man rechnen, daß das spezifische Gewicht der Nitroseide 8—15 Prozent höher ist als das der Naturseide. Nach den Angaben von Bronnert, Jahresbericht der Industriellen Gesellschaft in Mülhausen i. E., 1900, soll das spezifische Gewicht der Kollodiumseiden 1,5—1,55 sein, das der Naturseide 1,40—1,45. Ich glaube, diese Daten liegen innerhalb zu engen Grenzen. Hassak (siehe Oesterreichische Chemiker-Zeitung 1900, S. 268) stellte bei 110—115° folgenden Wassergehalt fest:

Italienische Rohseide	8,71
Seide von Près de Vaux (Chardonnet)	11,90
„ „ Fismes	10,92
„ „ Wolston	11,32
Lehnersche Seide von Glattbrugg	10,45
Zelluloseseide (Glanzstoff)	9,20
Gelatineseide	13,48

Die getrocknete Nitroseide nimmt aus der Luft wieder Wasser auf. Nach neueren Angaben von der Seidentrocknungsanstalt Elberfeld-Barmen (Oesterreichs Wollen- und Leinen-Industrie, 24. Jahrgang, No. 9, S. 505) soll die Kunstseide genau so viel Feuchtigkeit der Luft wieder aufsaugen, wie die Naturseide. Der höchste Feuchtigkeitsgehalt betrug 13,99 Prozent, der geringste 9,39 Prozent. Der größte Unterschied also 4,60 Prozent und der Durchschnitt sämtlicher Prozentverluste war 11,30 Prozent. Auf Grund dieser Untersuchungen hat die Anstalt bei der Regierung nachgesucht, Erlaubnis zu erhalten, die Feststellung der Handelsgewichte und die Prüfung der Kunstseide vornehmen und die hierbei in Frage kommenden gesetzlichen Bestimmungen für Rohseide anwenden zu dürfen. Die Regierung hat der Anstalt die Berechtigung verliehen, das Handelsgewicht der Kunstseide feststellen zu dürfen. Der zulässige Feuchtigkeitsgehalt, der dem gefundenen Trockengewicht zugezählt wird, beträgt 11,00 Prozent. Außerdem hat die Regierung die Anstalt beauftragt, das Reingewicht, den Titer, die Drehung, Dehnbarkeit und Stärke der Kunstseide festzustellen. Die Gebühren sind dieselben wie bei Rohseide. In dem Feuchtigkeitsgehalt wird gleichzeitig die Feuergefährlichkeit mitbestimmt, da nicht denitrierte Seide nur 2—4 Prozent Feuchtigkeit hat.

Die Bezeichnungen, nach denen die Dichtigkeit der Seide bestimmt wird, sind folgende: Titer (Gehalt in Denier (französisches Gewicht = 1,275 g), bei Seidenbestimmungen = 0,0531 g. Bei der Numerierung des Seidengarns ermittelt man, wieviel Deniers eine Strähne Seide von 476 m (ancien titre), oder von 500 m (nouveau titre) wiegt. Stärke in g ausgedrückt. Dehnung in mm auf 1 m ausgedrückt. Z. B.:

Titer	Stärke	Dehnung
62 Denier	71	169 mm auf 1 m.

Eine interessante Zusammenstellung hat R. W. Strehlenert in der Chemiker-Zeitung 1901, S. 1100, über die Festigkeit verschiedener Kunstseiden sowohl über unbeschwerte und beschwerte Naturseide gebracht.

Es beträgt nach seinen Angaben die absolute Festigkeit in Kilogrammen pro 1 qmm bei



		trocken	nass
Naturseide	Chinesische Rohseide nicht aviviert	53,2	46,7
	Französische Rohseide	50,4	40,9
	Französische Seide, abgekocht und aviviert	25,5	13,6
	Französische Seide, rot gefärbt, beschwert	20,0	15,6
	Französische Seide, blauschwarz gefärbt 110% Beschwerung	12,1	8,0
	Französische Seide, schwarz gefärbt 500% Beschwerung	7,9	6,3
	Dieselbe 140% Beschwerung	2,2	—
Collodiumseide	Chardonnetseide, ungefärbt	14,7	1,7
	Lehnerseide	17,1	4,3
	Strehlenerseide	15,9	3,6
	Glanzstoff ungefärbt	19,1	3,2
	Viscoseseide n. Cross & Bevan	14,4	3,3
	Neueste Viscoseseide	21,5	—
	Baumwollgarn	11,5	18,6

Die Kunstseide besteht, wie wir schon sagten, aus 8—22 Einzelfäden. Die Dicke der Einzelfäden der Kunstseide beträgt: 28,00—35,00 μ, die der echten Seide nur 8—14 μ, also im Durchschnitt 15 μ. Vergleicht man nun die geringe Festigkeit der Kunstseide, so ist es einleuchtend, daß sie in höheren Titers 120—200 in den Handel kommt.

Die verschieden hergestellten Kunstseiden reagieren chemisch ziemlich gleich. Diphenylamin + Schwefelsäure gibt die bekannte Salpetersäurereaktion.

Dieses Reagens unterscheidet die Nitroseide von den anderen. Dagegen gibt es sehr empfindliche Reaktive, um Naturseide von Kunstseide zu unterscheiden. Z. B. löst starke Kalilauge Naturseide, während sie die künstliche, mit Ausnahme von Gelatineseide nur zum Quellen bringt. Um die verschieden hergestellten Kunstseiden voneinander zu unterscheiden, übergießt man die Seide mit konzentrierter Schwefelsäure. Nitroseiden bleiben anfangs völlig farblos, erst nach einer Stunde ist eine Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Kupferoxydammoniakseiden nehmen sofort einen gelblichen oder schwarz-braunen Schein an. Viskoseseiden zeigen sofort eine rötlich-braune Lösung. Man macht am zweckmässigsten Versuche mit bekannten Kunstseiden.

Referate.

Zelluloidlack als Konservierungsmittel von blank und glänzend polierten Metallen. (Ztschr. für Drechsler.)

Zelluloidlacke, die nach Belieben vollkommen farblos sein können, bilden auf den Metallgegenständen einen so dünnen Schutzüberzug, daß der Metallglanz in gar keiner Weise beeinflußt wird, die Erscheinung des Irisierens nicht auftritt und außerdem die Metallfläche vermöge der hohen Elastizität und Unempfindlichkeit des Zelluloids so geschützt wird, daß eine nachteilige Beeinflussung durch Feuchtigkeit und Luft absolut ausgeschlossen erscheint. Als Lösungsmittel verwendet man am besten ein Gemisch aus starkem Alkohol und Aether; das Zelluloid quillt in dieser Flüssigkeit zuerst stark auf, und wird die Lösung, nachdem sie stark geschüttelt wurde, der Ruhe überlassen, wobei sich der ungelöste Rückstand zu Boden setzt und die klare Flüssigkeit abgegossen werden kann; diese gibt farblosen, glänzenden Lack, oder sie wird durch Zusatz entsprechender Mengen von Anilinfarbstoffen beliebig gefärbt. Viel billiger erhält man Zelluloidlacke auf folgende Art: Man bringt Kollodiumwolle zuerst in einen dicht verschließbaren Kasten, auf dessen Boden eine Schale mit Schwefelsäure steht und beläßt sie in demselben 36—48 Stunden, um die Kollodiumwolle vollständig auszutrocknen. Die trockene Wolle wird in eine größere Flasche gebracht, mit der dreibis vierfachen Gewichtsmenge an Aether und zugleich der drei- bis sechsfachen Gewichtsmenge an sehr starken Weingeist übergossen. Nach einigen Tagen hat sich die Kollodiumwolle ganz oder zum größten Teile gelöst und wird die klare Flüssigkeit in eine andere Flasche gegossen. In letzterer fügt man ihr 25—50 Prozent von der Gewichtsmenge der ursprünglich angewendeten Kollodiumwolle an Kampfer zu und hat nun einen vorzüglichen Zelluloidlack, der sich, auf die Gegenstände aufgetragen, rasch zu einem vollkommen durchsichtigen und stark glänzenden Ueberzug erhärtet. Die Zelluloidlacke besitzen eine sehr große Haltbarkeit, und kommt bei ihnen das Abspringen, auch dickerer Schichten gar nicht vor. Um die Zelluloidlacke zu färben, löst man einen beliebigen Anilinfarbstoff in sehr starkem Weingeist, fügt die entsprechende Menge der Lösung dem Zelluloidlack zu und mischt durch kräftiges Schütteln. Beim Ueberziehen von Gegenständen mit Zelluloidlack sollten dieselben nur getaucht, nicht gestrichen werden und man muß sie bei einer bestimmten Temperatur trocknen, um das sogenannte Irisieren zu verhüten. Die zu überziehenden Gegenstände müssen frei von allem Fett usw. sein, können zwar mittels eines sehr feinen Haarpinsels aufgetragen werden, doch ist das Tauchverfahren vorzuziehen, da der Ueberzug viel gleichmäßiger ist. Die Gegenstände werden an feinen Drähten befestigt, in das Bad getaucht, sofort herausgenommen, abtropfen lassen und dann in einem Raum, der auf mindestens 28° R. (= 35° C.) erwärmt ist, getrocknet, wo sie solange bleiben, bis sie vollkommen geruchfrei sind. Sie sind dann gebrauchsfertig. Das Lackbad gibt man am besten in einen hermetisch verschließbaren Kasten mit Zink- oder Glasauskleidung, der sich in einem hohen Raum, des sich rasch verbreitenden Geruches wegen, befindet und ist für raschen Abzug der Verdunstungsprodukte zu sorgen. Wo dieser nicht zu erzielen ist, soll an dem Kasten eine Abfüllvorrichtung angebracht sein, durch welche der nicht benützte Lack in Flaschen abgefüllt wird. -s.

Ahrens F.: „Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloiden Natur des Kautschuks." (Chemiker-Ztg. Cöthen, Jahrg. XXXVI, 1912, Nr. 54, S. 505—506.)

Ueber die eigentümliche Aggregatzustandsveränderung, welche beim „Leimigwerden" des Kautschuks eintritt, werden die verschiedensten Annahmen gemacht: Fäulnis, Enzyme, Bakterien und sogar direkte physikalische Veränderung des Kolloidgebildes durch Lichtenergie. Ahrens teilt keine von diesen Auffassungen, sondern meint, es erfolge an der Oberfläche des Kautschuks Sauerstoffaufnahme. Die noch sauerstoffreien Partien nehmen den Sauerstoff von oxydierten Teilen auf, reduzieren diese und verflüssigen sich selbst. Der Autor nimmt an, daß 2% Sauerstoff ein notwendiger Bestandteil des Kautschukkolloids sind, welche sich nicht aus dem Kautschuk entfernen lassen. Aehnlich den Oelkügelchen in der Oelemulsion suchen sich auch die mikroskopischen Kautschukkügelchen in dem Latex gegen Zerstörung zu schützen, und zwar dadurch, daß sie begierig Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und vielleicht mit diesem und Bestandteilen des Serums eine sauerstoffhaltige Schutzhülle bilden. Wird die Bildung der Schutzhülle durch Zusatz von (beispielsweise) Schwefelsäure verhindert, so erhält man nach der Koagulierung einen sehr minderwertigen und sehr klebrigen Kautschuk, wie das ja bei vielen afrikanischen Sorten der Fall ist. Wird im fertig koagulierten Kolloid die Schutzhülle durch mechanische oder chemische Mittel zerstört, so kann die Bildung einer neuen Hülle nicht stattfinden, weil eben die Bildungsfaktoren, die Bestandteile des Serums, nicht mehr vorhanden sind. Verletzt man ein koaguliertes Kautschukkügelchen, z. B. durch einen Einschnitt, so wird das Innere des Kügelchens bloßgelegt und nimmt nun aus der Luft begierig Sauerstoff auf, doch wird in diesem Falle keine neue Schutzhülle gebildet, weil das Serum fehlt, sondern die Oberfläche verflüssigt sich. Diese Verflüssigung schreitet natürlich nun bis zur allgemeinen Zerstörung fort. (Autokatalyse). Den Beweis für seine Theorie erbringt Ahrens damit, daß er einen Parakautschuk in zwei gleiche Teile teilt, die eine Hälfte stark auf den Walzen mastiziert, während er die andere Hälfte in keiner Weise mechanisch bearbeitet. Hierauf löst er beide Hälften in der gleichen Menge Benzol. Nach einigen Monaten ist die geknetete Probe dünnflüssig, während die ungeknetete Probe stabil geblieben ist. Letztere enthält eben noch unverletzte Schutzhüllen. Nach Ahrens ist die Netzstruktur im Kautschuk nichts anderes als die unzähligen Schutzhüllen je eines Molekularkomplexes, während die Paraflecken zusammengezogene Fragmente von zerstörten Schutzhüllen darstellen. Dr. R. Ditmar.

A. Jaeckel, Die Verarbeitung des Zelluloids. (Die Zelluloid-Industrie.)

Kamm- und Haarschmuckfabrikation. Die Fabrikation der Zelluloidkämme ist im Verhältnis zur Herstellung von Kämmen aus anderen Rohstoffen sehr einfach. Horn, Schildpatt, Elfenbein sind Naturprodukte, man muß sich bei ihnen den gegebenen Verhältnissen anpassen, auch läßt sich Abfall nicht vermeiden. Bei Hartgummi sind große Maschinenanlagen nötig. Bei Zelluloid schneidet man einfach die Platten in der gewünschten Stärke von einem Block herunter, der auch für alle möglichen anderen Sachen angefertigt sein kann. Galalith eignet sich entschieden weniger für Kämme als

Zelluloid sowohl wegen der Härte und Sprödigkeit des Materials als auch weil es sich nicht so gut verarbeitet. — Für Kämme aus Zelluloid sind im großen und ganzen keine anderen Einrichtungen nötig als für andere Zelluloidwaren: Wärmplatte. Einrichtungen für Bohren, Biegen, Fräsen, Hobeln, Sägen, Schleifen und Polieren, Einsetzen von imitierten Edelsteinen etc. Das Rohmaterial wird durch Erwärmen auf der Wärmplatte oder in heißem Wasser erhitzt und erweicht oder, z. B. beim Fräsen, Sägen, Hobeln etc. gleich im trocknen festen Zustand weiter verarbeitet. Die einfacheren und billigeren Artikel stellt man auf dem Wege des Doublierens her, wobei aus dem verarbeiteten Stück gleich zwei Kämme mit einem Mal herausfallen; die Zwischenräume des einen Stückes bilden die Zähne des andern, gleichzeitig mit hergestellten Kammes. Das Material wird in der Weise zugeschnitten, daß die Platten genau die Breite und Länge zweier ineinander geschobener Kämme haben; die Platten werden zuerst auf der Wärmeplatte erweicht und gelangen dann unter die Doubliermaschine, in der sich zwei Messer befinden, die in der Form der Zähne zueinander in schrägem Winkel eingestellt sind. Während das eine Messer sich hebt, wird das Stück um soviel vorwärts transportiert, als es die Breite des Zahnes erfordert; gleichzeitig senkt sich das andre Messer, durchschneidet das Material, hebt sich wieder und der Schlitten schiebt die Platte weiter usw. Beim Doublieren bekommt man keinen weiteren Abfall als den durch das Anschrägen und Fräsen der Zähne entstehenden. Nach dem Doublieren werden die beiden Teile (erwärmt) auseinander gerissen und die beiden Kämme sind in rohem Zustand fertig. Für bessere und feinere Sachen werden die Zähne nicht mit der Doubliermaschine, sondern fast ausschließlich durch Aussägen mit Kammschneidemaschinen aus dem Material herausgearbeitet. — Die rohen Kämme werden mittelst Fräser weiter bearbeitet. — Zur Herstellung von Zelluloid-Haarnadeln werden passende Stücke auf der Sandscheibe oder dem Schleifstein zugespitzt und dann durch Biegen in die richtige Form gebracht. — Kämme und Haarschmuckgegenstände müssen natürlich auch die Schleiferei passieren; für billigere Artikel wird hiebei eine Lederscheibe, für bessere eine Lumpenscheibe verwendet. — In Deutschland wird hauptsächlich billigeres Material verwendet, es würde sich aber — besonders auch für Export — die Anfertigung besserer und feinerer Artikel lohnen. —s.

P. C. van Hoek: Ueber Standöl. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1880.)

Verf. bezieht sich wegen der nicht sehr gewiß bekannten Zusammensetzung des Standöls auf die Arbeit von W. Lippert (Chemiker-Ztg. 1897, S. 776), geht dann auf die Geschichte dieses Materials genauer ein (vgl. auch Farben-Ztg. XVII, S. 971), sowie auf die verschiedenen Bereitungsarten. Auch die heute nicht selten als Ersatzprodukte benützten, unter geringer Erhitzung mit Luft, Sauerstoff oder Ozon durchblasenen Leinölsorten (vgl. Ztschr. f. angew. Chemie 1892, S. 571) werden in Kürze erwähnt; es folgt dann die Beschreibung der Eigenschaften, sowie die der Qualitätsprüfung des Standöls. F. Z.

Willi Flatt: Etwas vom Fußbodenanstrich. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1882.)

Die schlechte Haltbarkeit mancher Fußbodenanstriche rührt von der falschen, unsachgemäßen Vorbehandlung der Fußböden her, weshalb Verf. eine genaue Angabe über die Art und Weise gibt, in der dieselben „vorzubeizen" sind. Zum Vorölen schlägt Verf. eine Mischung von rohem Leinöl vor, dem 10 Teile Sikkativ und 10 Teile Terpentinölersatz beigegeben sind, welches Gemisch mit einem Lappen ganz dünn und in der Weise aufgetragen wird, daß ein Stehenbleiben von Oel auf dem Holz gänzlich vermieden wird. Um Anstrich und Vorölen in einer Operation zu erledigen, kann das „Voröl" mit der trockenen Farbe verrührt werden. Wird ein hoher Glanz gewünscht, so wird dieser durch Bernsteinlack oder Hartrockenöl am besten erhalten. Soll der Fußboden gebohnert werden, so ist ein Ueberzug mit einer spirituösen Schellacklösung (etwa 1 : 2) zu empfehlen, der auch anzuraten ist, wenn durch unsachgemäße Verwendungsweise der Anstrich klebt. F. Z.

Goldfarben. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1942.)

Nach dem Verwendungszweck werden von verschiedenen Vergoldungsarten unterschieden: Goldbronzierungen, echte Blattvergoldungen, imitierte Goldfärbungen und keramische Vergoldungen. Von Blattvergoldungen werden „Glanz"- und „Oelvergoldung" unterschieden, letztere auch französische genannt. Anführung der Zusammensetzung bestimmter Legierungen. F. Z.

C. P. van Hoek-Amsterdam: Ueber die Gewinnung von Kauri-Kopal. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 1944.)

Die Harzgewinnung in Auckland (Neuseeland) wird näher beschrieben. F. Z.

Aus der Heimat des Terpentinöls und des Harzes. (Farben-Zeitung 1912, XVII, Seite 1998.) F. Z.

Die Entwicklung der amerikanischen Farben- und Lack-Industrie. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2000.) F. Z.

Utz: Ueber Kampferöl. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S 2105.)

Angabe der wichtigsten physikalischen und chemischen Konstanten von leichtem und schwerem Kampferöl, sowie Anführung neuerer, vom Verf. stammender Prüfungsarten. F. Z.

Bestimmung der Konsistenz von Oellacken. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2108.)

Aus einer birnenförmig erweiterten Röhre läßt man eine bestimmte Menge Lack ausfließen, und bestimmt die Zeitdauer, die für dieses Volumen notwendig ist, um zwei angebrachte Marken zu passieren. Auch kann die Geschwindigkeit, mit der sich eine Luftblase oder eine Glaskugel in der zu untersuchenden Flüssigkeit unter bestimmten Bedingungen bewegt, zur Konsistenz-Bestimmung benutzt werden. Bei besonders zähen Lacken füllt man die Röhre nur halb und läßt die Kugel, um ihr von vornherein eine gewisse Beschleunigung zu geben, von einer bestimmten Höhe herabfallen. F. Z

W. Vaubel und E. Diller: Zur Kenntnis der Kautschukharze des Handels. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2109.)

Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Bestimmung von Schmelzpunkt, Aschegehalt, Säure-, Brom-, Jod- und Verseifungszahl, deren Resultate tabellarisch zusammengestellt sind. Von einem Teil der vorliegenden Harze wird das optische Drehungsvermögen konstatiert. Ueber die Verwendbarkeit der Kautschukharze müssen die praktischen Versuche, die naturgemäß längere Zeit in Anspruch nehmen dürften, abgewartet werden. F. Z

Wilhelm Storandt: Die Harz- und Terpentinölgewinnung in Oesterreich. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2171.)

Beschreibung der äußerst primitiven Herstellungsarten von Harz und Terpentinöl, wie sie in Fachwerkgebäuden mit Bretterdach von Bauern ausgeübt werden. F. Z.

Utz: Vergleichende Untersuchungen über die Methoden von Herzfeld und von Eibner zur Prüfung des Terpentinöls. (Farben-Ztg. 1912, XVII, 2215.)

Verf. stellt die Zahlen für die Resultate, die nach den Angaben der genannten Autoren erzielt wurden, in mehreren Tabellen nebeneinander und vergleicht damit die von ihm selbst gefundenen Werte. F. Z.

K. Robaz: Einiges über die Oelkitterzeugung. (Farben-Ztg. 1912, XVII, S. 2219.)

Oelkitte bestehen aus Leinöl oder Leinölfirnis, die häufig durch Harzöl ersetzt werden, dem Fällmittel zugesetzt sind. Die Wahl dieser Materialien richtet sich nach dem Verwendungszweck und ist eine äußerst verschiedene und reichhaltige. Es werden aus der Herstellungsweise von Kitten, auch die Zusammensetzung von Kittbindemitteln und Kittfüllmitteln, sowie die von Diamantfarbe (bestes Schutzmittel gegen Kesselsteinbildung) und von Schiffskitt angegeben. F. Z.

Sojabohnenöl mit besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung in der Lackindustrie. (Farbe und Lack 1912, S. 242.)

Verf. führt die Resultate der von ihm selbst ausgeführten, chemischen Untersuchung von Sojabohnenöl an und beschreibt den Verlauf einiger praktischer Versuche mit diesem Material, die nicht ungünstig verlaufen, wodurch sich Verf. veranlaßt sieht, die Fachgenossen zu weiteren Versuchen auf diesem Gebiet aufzufordern. F. Z.

P. M. Grempe: Bahnamtliche Tarifierung des Kautschukharzes. (Farbe und Lack 1912, S. 258.)

Verf. rät, die Kautschukharze soviel wie möglich als Ersatz für Kolophonium heranzuziehen, um sich von den Treibereien der amerikanischen Harzmagnaten möglichst unabhängig zu machen. Das im Inlande gewonnene Kautschukharz wird zum Preise von Mk 8 - 14, das ausländische für Mk. 10—15 pro 100 Kilo auf den Markt gebracht, während Kolophonium zur Zeit etwa auf Mk. 35 steht. In der betreffenden Tarifstelle „Harze" des Spezialtarifs I soll zwischen „gelbes Harz" und „Sarape" das Wort „Kautschukharz" eingefügt werden, was für die Einführung dieses Materials und seine Konkurrenzfähigkeit auf dem Weltmarkt sicher einen großen Fortschritt bedeutet. F. Z.

Etwas über Japanlack und Japanlackarbeiten. (Farbe und Lack 1912, S. 267.) F. Z.

Erich Stock: Trockenstoffe für die Lackfabrikation und deren Verwendung. (Farbe und Lack 1912, S. 272.)

Anführung der bekannten Lacktrockenmittel und deren wichtigsten Eigenschaften. F. Z.

Bücher-Besprechungen.

Researches on Cellulose. III (1905—1910). by **C. F. Croß** and **E. J. Bevan.** — Crown 8vo. 7 s. 6 d. net. — Longmans, Green and Co., London E. C. — 1912.

Die Verfasser vorliegenden Buches sind durch ihre experimentellen Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen und technischen Zellulose-Chemie wohlbekannt, das grundlegende literarische Werk „Zellulose" der beiden Autoren ist das erste auf diesem Spezialgebiet gewesen. Croß und Bevan haben dann die in fünfjährigen Perioden erzielten Fortschritte auf dem Gebiete der Zellulose-Chemie in ihren Büchern „Researches on Cellulose" zusammengestellt; die früher erschienenen Bände I und II umfassen die Zeitabschnitte 1895—1900, bezw. 1900—1905, während der vorliegende Band III die neueren Untersuchungen der Jahre 1905—1910 berücksichtigt. — Nach einem einführenden allgemeinen Kapitel, worin auch die Beziehungen zur Biologie behandelt werden, finden wir die Materie in folgende Abschnitte gegliedert: 1. Zellulose. — Normal Zellulose. — Konstitution. — 2. Zellulose-Ester (Azetylzellulose. — Formylzellulose. — Xanthogensäureester.) — 3. Ligno-Zellulosen. — Einwirkung der Halogene. - Konstitution. — Autoxydation. -



4. Anwendung in der Technik. — Kunstseide. — Films. — Zelluloseazetate. —

Die Autoren haben die Arbeiten auf dem einschlägigen Gebiet referiert, sowohl ihre eigenen als die aus den Laboratorien von Ost (Hannover), Schwalbe (Darmstadt), Knövenagel (Heidelberg) etc. — Unsere Leser dürften besonders auch die Mitteilungen von J. N. Goldsmith über Verwendbarkeit von Zelluloseazetaten zur Herstellung von Zelluloid, sowie die von R. Fleming über Isolationsdrähte mit Azetylzellulose-Ueberzug interessieren. — Die Bücher von Croß und Bevan dürfen in keiner Zellulose-Bibliothek fehlen. -s.

Das Zelluloid. Von **Masselon, Robert** und **Cillard.** Uebersetzt, bearbeitet und erweitert von Dr. **Gustav Bonwitt.**

Zu der Besprechung auf Seite 314 der Nr. 16 dieses Blattes teilt uns Herr Dr. Bonwitt mit, daß nicht nur der dritte Teil dieses Buches von ihm neu aufgenommen, bezw. bedeutend erweitert wurde, sondern u. a. auch der große Abschnitt: „Verwendung des Zelluloids in der Photographie", in dem zum ersten Male eine zusammenhängende Abhandlung über die Fabrikation von Kino- und anderen Films gegeben wurde; ferner: „Lacke und Lösungen aus Zelluloid", „Statistische Angaben", „Unfallverhütungsvorschriften", „Dauerwäsche", „Phonographenwalzen und Gramophonplatten" u. a. m.

Die Bandweberei (Bandwirkerei). I. Teil. Die Bindungen, Patronen und Musterung von **Otto Both,** Fachlehrer an der höheren Fachschule für Textilindustrie zu Barmen. — Zweite Auflage. — Mit 314 Textabbildungen und 10 Mustertafeln. — Verlag von Dr. Max Jänecke in Hannover und Leipzig, 1912. Preis geb. Mk. 4.80.

Die Bandweberei bietet nicht nur für den Bandfachmann, sondern für jeden, der mit der Textilindustrie Fühlung hat oder gar in ihr tätig ist, manches Interessante. Im allgemeinen unterscheidet man je nach Herstellung und Verwendung: Glatte Bänder (in Taffet-, Köper-, Atlas-, Rips usw. Bindung aus Baumwolle, Leinen, Wolle, Seide etc. oder verschiedenen Gespinsten), Herren- und Damenhutbänder und Damenbesatzbänder nebst Gaze-, Gürtelbändern usw., Hohlbänder und Hohlschlipse, Knopfbänder, Mützen- und Namenbänder, Wäschebänder, Korsett- und Schürzenbesätze, sowie Stickbänder, Hosenträger, Strumpfbänder, Gummizug, Gardinenbänder und Point-Laces, Samtbänder, Wagenborten, Pferdezügel und Gurten, Möbelposamentenbänder, Tapisseriebesätze, Jalousiebänder, Bandstuhlspitzen, Kirchenborten und Paramentenbesätze, Kleiderschutzborten, Kragen- und Rockeinlagen, Henkel- und Stiefelbänder, Samtgürtel und elastische Gürtel, Modebänder und Modebesätze etc. — Von Rohstoffen werden wohl sämtliche Gespinstfasern, Baumwolle, Leinen, Wolle, Seide und Kunstseide, sowie Metallgespinste, Gummifäden, Glas, Stroh und Federn, ferner alle möglichen Halbfabrikate verarbeitet. Das vorliegende Werk, dessen erste Auflage raschen Absatz fand, umfaßt zwei Bände; der erste Band umfaßt die Bindungen und Bindungseffekte in Bändern. Wir finden da Kapitel über die Patrone, den Rapport, die Taffetbindung, Köperbindung, Atlasbindung, Rips- und Würfelbindung, Neuordnungen aus den Köperbindungen, Ableitungen aus der Atlasbindung, sowie über verschiedene andere Bindungseffekte, ferner Bindungen mit Figurketten und Figurschüssen, Hohlschußbindungen, Hohlgewebe und Doppelgewebe, feste Kanten, Einzugbindungen, Bänder mit Grätenstichfiguren, Noppen, Bindungen mit mehreren Ketten und einem Schuß, Bindungen mit mehreren Schüssen und einer Kette, Hohlkordeln, Hohl- und Hohlschußbindungen mit Stengelfäden und Figurfäden, Hohlgewebe mit Verbindungen zwischen Ober- und Untergewebe, Bindungen mit Steppkette, Bindungen mit Füllschuß, drei- und mehrfache Bindungen, Bindungen für Samt- und Plüschgewebe, Bindungen für Kreuzschuß und sonstige Effekte und Bindungen in Bändern. 314 Abbildungen im Text und 10 Tafeln mit Mustern erläutern die Darstellung und ein ausführliches alphabetisches Sachregister erleichtert das Nachschlagen und die Benutzung des Werkes in der Praxis.

Der Schutz der Warenausstattung. Erläutert an Beispielen aus der Rechtspraxis, von Patentanwalt Dr. Hans **Hederich**-Kassel. — Verlag „Geistiges Eigentum" (Friedrich Huth) in Charlottenburg 4. Preis Mk. 1.20.

Die Ausstattung einer Ware — Verpackung, Ankündigung, Empfehlung etc. — ist eine äußere Zutat, ein Kennzeichen äußerer Art, wodurch sich die Ware dem Auge des Kunden als die Ware eines bestimmten Gewerbetreibenden darstellt. Als Gesetzesbestimmung kommt hauptsächlich der § 15 des „Gesetzes zum Schutze der Warenbezeichnungen" vom 12. Mai 1894 in Betracht. — Autor hat nun an Hand einer größeren Anzahl gerichtlicher, bes. reichsgerichtlicher Entscheidungen erörtert, was als Ausstattung angesehen werden kann und was nicht. An einigen der in diesem Heftchen gebrachten Beispiele ist zu ersehen, daß selbst in grundlegenden Fragen die Entscheidung des Reichsgerichts von denen der Vorinstanzen abweicht — Das Büchlein ist in folgende Abschnitte gegliedert: Bereich der Ausstattung; Bedingungen für den Schutz der Ausstattung; Beeinflussung des Ausstattungsschutzes; Wirkungen des Ausstattungsschutzes; Verletzung des Ausstattungsrechts; Regeln für die Prüfung bei angeblicher Verletzung des Ausstattungsrechts; weitere, bei einem Streite über den Ausstattungsschutz zu berücksichtigende Momente.

Der Lizenzvertrag. Erläutert an Beispielen aus der Rechtspraxis, von Patentanwalt Dr. **Hans Hederich.** — Verlag „Geistiges Eigentum" in Charlottenburg 4. — Preis 80 Pf.

An Hand von Beispielen werden die für einen Lizenzvertrag in Betracht kommenden Dinge eingehend erläutert, insbesondere die rechtliche Natur des Lizenzvertrages, die Rechte und Pflichten der vertragschließenden Parteien, die Wirkung von Vertragsbeschränkungen und Vertragserweiterungen, die nach Vertragsschluß eintretenden Möglichkeiten (wie Aufhören und Verletzen des Schutzrechts), die Eintragung der Lizenz in die Rolle, das Rücktrittsrecht des Lizenznehmers und die Abfassung des Vertrages. Aus den eingehend erläuterten Beispielen aus der Rechtspraxis sollen Lizenzgeber (also Inhaber eines Patentes etc.) und Lizenznehmer lernen und in die Lage gesetzt werden, Streitigkeiten vorzubeugen. -s.

Ritters Geographisch-Statistisches Lexikon. Neunte, verbesserte Auflage. 2 Bände in Halbleder geb. zu je 25 Mk. Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig und Wien.

Ritters geographisch-statistisches Nachschlagewerk enthält auf 2600 doppelspaltigen Seiten etwa 400000 Artikel und berücksichtigt alle Orte der Welt, die für den Weltverkehr nur irgendwie von Bedeutung sind, also ebenso Städte wie Dörfer, Marktflecken, Gutsbezirke usw. Von außereuropäischen Ländern wurden schon Orte von 500 bis 1000 Einwohnern an aufgenommen. Bei den europäischen Ländern, mit Ausnahme derjenigen deutschen Sprachgebiets, bewegt sich die Grenze für die Aufnahme der Oertlichkeiten bereits zwischen einer Einwohnerzahl von 200 bis 500. Aus Oesterreich-Ungarn und der Schweiz sind schon alle Orte von 150 Einwohnern an vertreten, während aus Deutschland sogar alle Wohnsitze von 100 Einwohnern an miteinbezogen worden sind, wobei die Volkszählung vom Jahre 1905 zugrunde gelegt ist. Neben geographischer und topographischer Bezeichnung sind allen bemerkenswerten Plätzen noch ausführliche Angaben über die politische Zugehörigkeit, Bevölkerung, über die Kreis- und Bezirkseinteilung, über Post- und Telegraphenämter, Eisenbahnverbindungen sowie See- und Flußschiffahrt, über Gerichtsbehörden, Lehranstalten, über Sammlungen, Museen und Theater usw. beigegeben. Außerdem enthält das Werk zahlreiche handelsstatistische und industrielle Hinweise sowie Angaben über Import, Export und vieles andere. Die gesamten umfangreichen Unterlagen sind mit peinlichster Sorgfalt zusammengetragen und mit größter Knappheit, aber aufs gewissenhafteste verarbeitet worden. Die Anordnung des Ganzen ist klar und übersichtlich. „Ritters Geographisch-Statistisches Lexikon", das sich nun bereits in der neunten Auflage bewährt, steht an Reichhaltigkeit unerreicht da und genießt den Ruf eines ebenso genau wie erschöpfend Aufschluß gebenden Nachschlagewerkes; es ist ein unentbehrliches Hilfsmittel für Geographen und Statistiker, Volkswirtschaftler und Politiker, ebenso zweckdienlich und durchaus notwendig ist es aber auch für jede Behörde, jeden Geschäftsmann, Exporteur, Importeur, Spediteur sowie für alle mit dem Auslande arbeitenden Unternehmungen.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

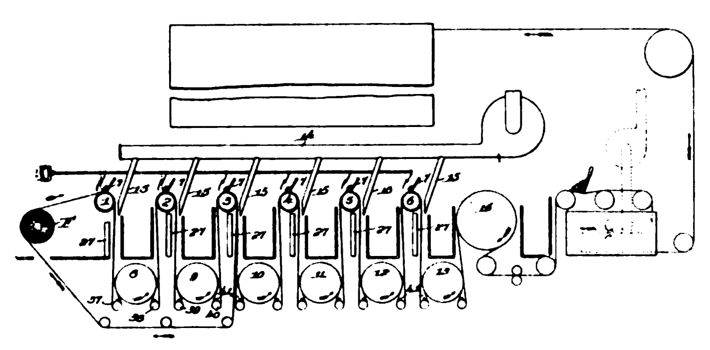
Französisches Patent 439721. J. Duclaux. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide und anderer Produkte aus Nitrozellulose. Als Lösungsmittel für die Nitrozellulose werden Methyl- und Aethylformiat verwendet. Diese Ester lassen sich leicht herstellen durch Einwirkung von Ameisensäure, die selbst mit viel Wasser verdünnt sein kann, auf Methyl- oder Aethylalkohol, wobei nur darauf zu achten ist, daß die Alkohole im Ueberschuß vorhanden sind und die Säure sich am Ende der Operation in Berührung mit mehr Alkohol befindet, als sie verestern kann. Die Trennung des Esters von den Alkoholen kann leicht durch Rektifikation geschehen, da die Siedepunktsdifferenz mehr als 30° beträgt. Die Wiedergewinnung der verwendeten Ester wird dadurch erleichtert, daß sie sofort bei der Berührung mit wässrigen Alkalien verseift werden. Läßt man Luft, die im Kubikmeter nur wenige Gramme dieser Ester enthält, durch eine wässrige Lösung von Kalk streichen, so wird sie vollkommen von den Dämpfen der Ester befreit, die Ameisensäure findet sich als Formiat in der Lösung und der in Freiheit gesetzte Alkohol kann durch Rektifikation wiedergewonnen werden. Man setzt der Formiatlösung die zur Freimachung der Säure gerade erforderliche Menge einer starken Säure zu, gibt Alkohol im Ueberschuß zu und destilliert. Man erhält dann zunächst den Ester und dann den Alkohol, die in die Fabrikation zurückkehren. Da sich alle diese Reaktionen mit fast theoretischer Ausbeute vollziehen, so ist der Verlust an Lösungsmitteln sehr gering. Das Verfahren wird noch billiger, wenn man die Ameisensäureester nicht für sich, sondern im Gemisch mit Methyl- oder Aethylalkohol benutzt. Das Lösungsvermögen der Ester wird nicht merklich herabgesetzt, wenn die Menge des Alkohols in der Mischung nicht mehr als 50% beträgt. S.

Französisches Patent 440846. E.-M.-S. Galibert. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films und Häutchen aus gemischten, hoch konzentrierten Lösungen von Seidenabfällen aller Art und von Zellulose. Die Lös-

lichkeit natürlicher Seide in ammoniakalischem Kupferchlorür ist seit langem bekannt, aber eine Verwendung solcher Lösungen zur Herstellung künstlicher Seidenfäden hat praktisch bisher nicht stattgefunden. Ferner ist die Löslichkeit von Zellulose in ammoniakalischem Kupferchlorür bekannt. Solche Lösungen von Seide und Zellulose sind nun im Gegensatze zu den mit ammoniakalischem Kupferoxyd bereiteten ohne Temperaturherabsetzung haltbar und können sehr konzentriert hergestellt werden, mit einem Gehalt bis 50% an festen Stoffen. Stellt man einerseits eine Lösung in üblicher Weise, z. B. mittels Natriumkarbonat, Seifenwasser oder Nickelsalze in ammoniakalischer Lösung entbasteter Seide in Kupferchlorürammoniak her und andererseits eine Lösung von Zellulose in demselben Lösungsmittel, und mischt diese beiden Lösungen, so erhält man entweder eine viskose, klare, violettblaue Lösung oder sofort oder nach einigen Stunden eine vollkommene Fällung der Seide. Man muß die Menge Kupfersalz so berechnen, daß diese Fällung nicht eintritt und man eine spinnbare Lösung bekommt, die Seide und die Zellulose können zusammen oder getrennt gelöst werden. Das Serizin der Seide hindert die Auflösung und das Verspinnen nicht; die unvollkommen entbastete Seide wird getrocknet und mit soviel Zellulose gemischt, dass das Gemisch 14—17 Gewichtsprozente an Stickstoff enthält. Die Mischung wird mit Kupferchlorür allein oder in Mischung mit anderen Kupfersalzen getränkt, dann werden Kohlehydrate oder mehratomige Alkohole im Verhältnis von 10—15% vom Gewicht der Zellulose zugesetzt und schließlich wird Ammoniak zugegeben. Die erhaltene viskose oder fließbare Lösung ist fertig zum Verspinnen auf den üblichen Maschinen, sie hält sich mehrere Wochen auch ohne Temperaturerniedrigung unverändert. Will man alte Gewebe aus Seide und Baumwolle, Seide und Wolle oder natürlicher und künstlicher Seide verwenden, so benutzt man zur Bestimmung der einzelnen Fasern oder zur Trennung das bekannte Verhalten von Zink-, Nickel- oder Kupfersalzen. S.

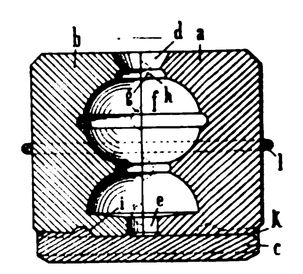
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-P. Nr. 248268 vom 28. XII. 1910. James Meade in Stoughton, V. St. A. Vorrichtung zum Ueberziehen von Webstoffen mit einer Schicht aus Gummi oder einem ähnlichen Stoff. Mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 sind in wagerechter Reihe hintereinander angeordnete Streichwalzen bezeichnet, über welche die zu überziehende Ware in bekannter Weise geführt wird. Oberhalb jeder dieser Walzen 1 bis 6 befindet sich das übliche Streichmesser 7, durch welches die Stärke der aufzutragenden Ueberzugsschicht bestimmt wird. Unterhalb der Streichwalzen, zwischen je zweien derselben, sind heizbare Trommeln 8, 9, 10, 11, 12, 13 aus

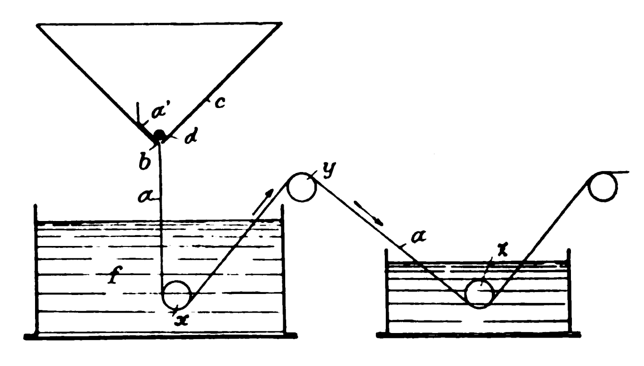


glatt poliertem Metall, wie Messing oder Kupfer, angeordnet. Zwischen den Trockentrommeln und den Streichwalzen sind die bekannten Heiztische 27 angebracht, während oberhalb der Streichwalzen ein Gebläserohr 14 liegt, von welchem Abzweigrohre 15 herabgeführt sind, um Heißluft gegen die mit der Ueberzugsschicht versehene Ware auszuströmen, sobald diese die Auftragsvorrichtung verläßt. Unterhalb der Trockentrommeln 8 bis 13 ist auf beiden Seiten derselben je eine Leitrolle 37 und 38 bezw. 39 und 40 usw. angeordnet, deren Mantelflächen mit einem Schmiermittel, z. B. Palmöl, bedeckt sind. Dieses kann aufgetragen werden durch einen Trog 41 mit länglichem Bodenschlitz, in dem ein Streifen aus aufsaugendem Material, wie z. B. Filz oder dergl., nach unten vorstehend angebracht ist, der mit seiner Unterseite die Rolle berührt. Bei der Umlaufbewegung der Rolle wird sie auf ihrem Umfang mit Oel bestrichen, wodurch ein Anhaften der Ueberzugsmasse an der Rolle verhindert und dieselbe rein gehalten wird. Die frisch bestrichene Stoffbahn wird zuerst unten um die Rolle 37 herum, dann um die Trommel 8 und von dieser wieder um die Rolle 38 herumgeführt. Hierbei tritt die nicht überzogene Rückseite des Gewebes mit der Heiztrommel 8 in Berührung und die bestrichene Seite mit den geölten Rollen 37 und 38. Eine solche Anordnung und Führung kann bei den übrigen Trommeln 9 bis 13 wiederholt werden. H.

D. R.-P. Nr. 248538 vom 25. I. 1911. Paul Zierow in Berlin. Verfahren zum Gießen von Hohlkörpern. Nach der Erfindung wird der nach Erstarren eines Teiles der oben in eine Form eingegossenen flüssigen Masse flüssig gebliebene andere Teil der Masse, statt aus der oberen Eingußöffnung, unten aus der aufrechtstehenden Form abgelassen, ohne also hierzu die Form zu kippen. Dabei kann die Luft sofort oben eintreten und die erstarrte Masse von oben nach unten allmählich und auf allen Seiten gleichmäßig abkühlen. Die Form besteht aus den beiden Hälften a und b mit oberer Eingußöffnung d und unterer Ausgußöffnung e. Ein unterer, dicht anschließender Deckel c dient zum Verschließen der unteren Ausgußöffnung e während des Gießens. Der innere Hohlraum der Form ist mit f bezeichnet. Ansätze g der einen Formhälfte entsprechen Vertiefungen h der anderen Formhälfte, und umgekehrt. Ebenso entsprechen den Ansätzen i und k des unteren Verschlußdeckels c gleichartige Vertiefungen auf der Unterseite der beiden Formhälften. Ein Gummiband l wird über die beiden Formhälften gestreift, um diese zusammenzuhalten. Der untere Verschlußdeckel kann, statt, wie in der Zeichnung angenommen, von der Form gesondert, auch in irgendeiner zweckentsprechenden Weise mit dieser verbunden sein. Er kann z. B. nach Art eines Schiebers oder auch eines Keils in Führungen der beiden Formhälften gleiten oder durch ein Gelenk mit der Form verbunden sein. Als Verschluß kann auch ein Tisch oder sonstiger Untersatz dienen, auf dem die Form steht. Statt unmittelbar der Eingußöffnung gegenüber kann die Ausgußöffnung (oder auch mehrere) unten seitlich angeordnet sein. Das Verfahren soll insbesondere für Massen angewendet werden, wie sie bei der Herstellung von Puppenköpfen und dergl. gebräuchlich sind. Es läßt sich aber natürlich auch auf gießbare Massen anderer Art anwenden. Gegenüber der bisher üblichen Benutzung von Sturzformen bietet das Verfahren eine Anzahl von Vorteilen. H.



D. R.-P. Nr. 249256 vom 26. III. 1911 (Franz. Patent Nr. 438775). Jaques Edwin Brandenberger in Thaon-les-Vosges, Vogesen, Frankr. Verfahren zum sicheren Ueberführen des aus einer Schlitzdüse austretenden Zellulosestreifens in das Koagulationsbad und die daran anschließenden Bäder. Ein Gewebestück a' von der Breite des Schlitzes b des Trichters c wird bei leerem Trichter durch den Schlitz b in den Trichter eingeführt und nimmt die ganze Breite des Schlitzes b ein. An diesem Gewebestück a' ist etwa in dessen Mitte

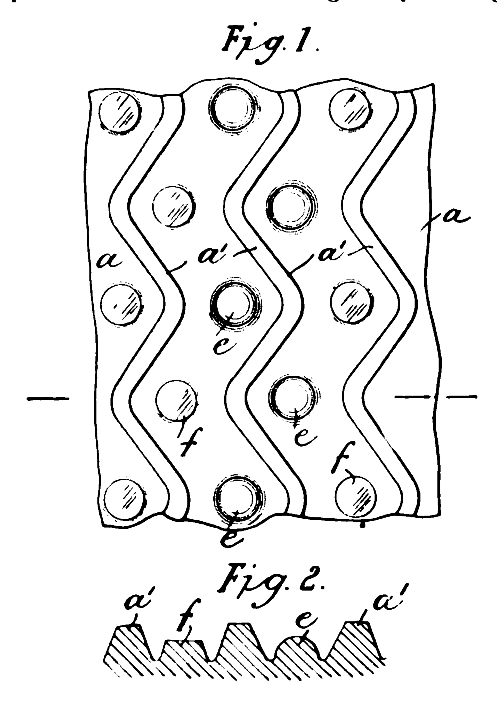


ein verhältnismäßig schmaler Gewebestreifen a befestigt, der über die in den Bädern angeordneten Walzen x, y, z usw. geführt ist. Vor dem Füllen des Trichters c wird in diesen direkt über dem Schlitz b eine Schnur d oder dergl. eingelegt, welche den Schlitz während des Eingießens der Lösung abdichtet. Nachdem die Zelluloselösung in den Trichter eingebracht ist, entfernt man die Schnur d und setzt gleichzeitig die in den Bädern gelagerten Walzen in Bewegung. Dadurch wird der Streifen a, das Gewebestück a' und mit diesem die daran haftende Zellulosemasse abwärts gezogen und über die in den Bädern befindlichen Walzen geführt. Wenn das Gewebestück a' die letzte Walze erreicht, so wird es von dem Film getrennt und dieser auf eine Sammelwalze aufgewickelt. H.

D. R.-P. Nr. 249512 vom 30. XI. 1910. J. Traube in Charlottenburg. Karl Albin Gärtner und Karl August Nestler in Wiesa i. Sa. Verfahren zur Herstellung von innen gehärteten Spielbällen aus Masse von Leim, Glyzerin und pulverförmigen Stoffen. Die sorgfältig geschmolzene Masse aus etwa 1 kg Leimsubstanz, etwa 600 g starkem Glyzerin und etwa 400 g pulveriger Zusätze, wie Talkum, Farbstoffe usw., wird in eine halbkugelförmige Form gegossen, welche außen durch fließendes Wasser gekühlt wird. Die zähflüssige Leimmasse wird nun zur Halbkugel gepreßt durch den Druck einer inneren halbkugelförmigen Form, welche konzentrisch in die die Leimmasse enthaltende Halbkugel so eingeführt wird, daß der Abstand der Dicke des Balles entspricht. Diese zur Pressung dienende innere Halbkugel besitzt unten eine konkave Vertiefung, so daß die Ballmasse hier eine Verdickung in Form eines Pfropfens erfährt, welche für die nachherige Füllung mit Luft usw. unter allen Umständen erforderlich ist. Zwei derartig hergestellte halbkugelförmige Stücke werden nun vor der Härtung miteinander verschmolzen, nachdem ein Wattepfropfen mit höchstens zwei Tropfen käuflichen Formalins innen an der verdickten Stelle mittels Leim oder dergl. befestigt wurde. Außen werden die Bälle durch Einlegen in eine wässerige Lösung von höchstens 3 bis 5% Formalin gehärtet unter Zusatz von etwa so viel Glyzerin, als in den Bällen prozentual enthalten ist. H.

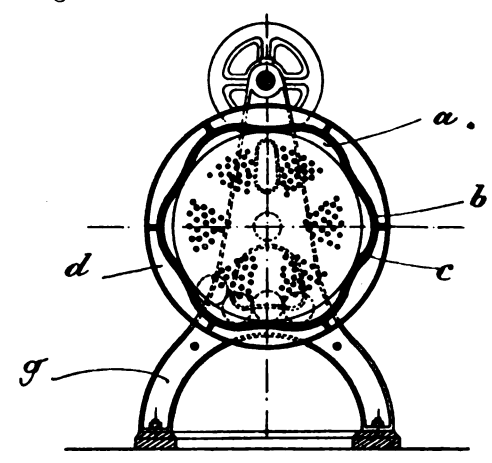
D. R.-P. Nr. 249777 vom 7. August 1910. Fritz Pfleumer in Dresden. **Verfahren zur Herstellung von heißvulkanisiertem Schaum aus Kautschuk, Guttapercha und Balata.** Gemäß der Erfindung wird eine Masse aus Kautschuk, Guttapercha oder Balata unter einem sehr hohen Ueberdruck eines Gases heißvulkanisiert. Nach dem Ablassen des Preßgases und Erkalten des Kautschuks erhält man einen hochelastischen Schaumkörper. 10 Gewichtsteile Rohkautschuk werden auf einem Walzwerk mit 2½ Gewichtsteilen Benzin oder Benzol, sowie mit 1/5 bis 1 Gewichtsteil präzipitierten Schwefels zu einem homogenen Teig geknetet. An Stelle des Schwefels kann mit Vorteil Antimonpentasulfid, sogenannter Goldschwefel, verwendet werden, der im Handel mit einem geeigneten Gehalt freien Schwefels zu haben ist. Der so erhaltene Teig wird nun derart geformt, daß die herzustellenden Artikel schon vor der Umwandlung in Schaum eine Form erhalten, die jener Form geometrisch ähnlich ist, die der betreffende Artikel nach der Umwandlung in Schaum haben soll. Wird unter einem Gasdruck von etwa 100 Atmosphären vulkanisiert, so hat der fertige Schaum im expandierten und trockenen Zustande ungefähr 9 Volumenteile Gas auf 1 Volumenteil Kautschuk, d. h. es müssen ungefähr 13 Volumenteile Kautschukteig für ein Stück von 100 Volumenteilen Schaum gewählt werden. Hieraus ergeben sich die linearen Größenverhältnisse. Natürlich sind auch weit höhere Drucke technisch möglich. Wird das Lösungsmittel weggelassen, so sind, um obige Volumenverhältnisse zu erreichen, etwa 300 Atmosphären Gasdruck, bei der Vulkanisationstemperatur gemessen, erforderlich. Die Formgebung erfolgt derart, daß man den Kautschukteig entweder in Formen einpreßt oder für einfache stangenförmige Gebilde aus der Schlauchmaschine durch ein Mundstück mit der gewünschten Querschnittsform auspreßt. Ganz bedeutend kann die Gasaufnahme dadurch erhöht werden, daß man in die Masse poröse Stoffe in pulveriger Form, wie z. B. Kieselguhr, zerkleinerten Kork und dergl., hineinknetet. In diesem Falle nimmt neben der Masse auch noch jedes Korn in seine Poren komprimiertes Gas auf, das beim Expandieren aus dem Korn herausdringt und eine Zelle bildet, in deren Innerem das Korn verbleibt. Nach der Formgebung werden die Artikel in einem Autoklaven unter hohem Gasdruck (80 bis 100 Atmosphären) bei einer Temperatur von 135 bis 145° C. vulkanisiert. Stickstoff und Luft sind als Füllgase für den Schaum zulässig, während Wasserstoff und Kohlendioxyd wegen ihrer Diffusionseigenschaften, Sauerstoff wegen seiner Oxydationswirkung auf den Kautschuk für die technische Verwendung auszuschließen sind. Es ist natürlich unmöglich, in einen mit Gas unter so hohem Druck gefüllten Autoklaven Dampf einzulassen; man muß daher den Autoklaven von außen her mit Dampf heizen. Das Verfahren wird analog dem beschriebenen auch für Guttapercha uud Balata ausgeübt. Diese werden mit 5 bis 10 Prozent präzipitierten Schwefels oder einem Aequivalent an Goldschwefel vermischt. Auch weichvulkanisierte Guttapercha und Balata können in der beschriebenen Weise in Schaum verwandelt werden. H.

D. R.-P. Nr. 250115 vom 8. XI 1910. The Crude Rubber Washing Company Limited und M. Micholl Dessau in London. **Walze mit zickzackförmigen Längsrippen für Maschinen zum Waschen von Kautschuk und ähnlichen Stoffen.** Die Walzen a in Fig. 1 und 2 sind mit den bekannten, im Zickzack verlaufenden Rippen a¹ versehen, während in den Zwischenräumen Zapfen e und f abwechselnd angeordnet sind, die kreisförmigen Grundriß und gleiche Höhe über der Oberfläche besitzen. Die Zapfen e sind halbkugelförmig ausgebildet und wechseln mit den Zapfen f von der Form eines abgestumpften Kegels sowohl



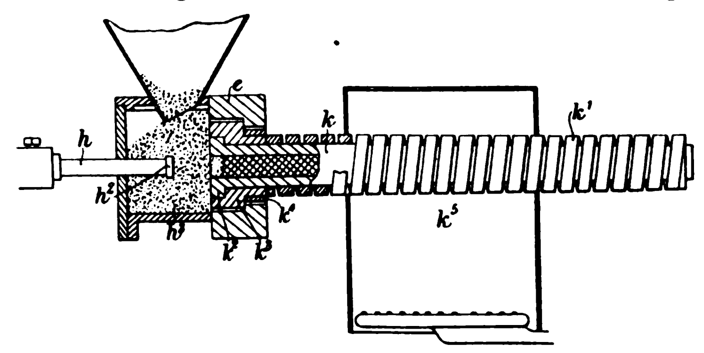
in achsialer Richtung als senkrecht dazu ab. Die Zapfen f können auch in Gestalt von abgestumpften Pyramiden abwechselnd mit den Zapfen e angeordnet und länger als diese sein, eventuell bis zum Ende der Rippen a¹ reichen. Die Walzen a stehen so in Eingriff miteinander, daß die halbkugelförmigen Zapfen e auf der einen Walze entweder mit den halbkugelförmigen oder den konischen Zapfen der anderen Walze zusammen arbeiten und die beiderseitigen Rippen a¹ aufeinandertreffen. Der Eingriff kann aber auch so erfolgen, daß die Rippen der einen Walze zwischen den Rippen der anderen Walze liegen und mit den dort befindlichen Zapfen zusammen arbeiten. H.

D. R.-P. Nr. 250215 vom 3. V. 1910. Leopold Valour in Marchienne-au-Pont, Belgien. **Maschine zum Trennen des Kautschuks von der Rinde von Kautschukpflanzen.** Die Trommel a ist aus einzelnen länglichen Segmenten zusammengesetzt und aus gewellten Blechen b hergestellt. Letztere sind mit Löchern von ungefähr 1 cm Durchmesser und 3 bis 5 cm Abstand voneinander versehen. Bei einem oder mehreren dieser Segmente können die Löcher weggelassen werden, um die Arbeitsfläche der Walzen zu vergrößern. Auf den Blechen b sind außen ähnliche



Blechstücke c angebracht mit vielen kleinen Löchern, die ungefähr 1 mm Durchmesser haben und sehr nahe beieinanderliegen. Die Böden d der Trommel werden in gleicher Weise durch gelochte Deckel gebildet. Jedes der Bodenstücke hat einen Drehzapfen, welche in den Ständern g der Maschine gelagert sind. Der eine Zapfen kann achsial durchbohrt sein und zur Zuführung von Wasser dienen. In der Trommel selbst liegen frei bewegliche schwere Walzen, welche beinahe dieselbe Länge wie die Trommel haben. Wenn die Rindenstücke in die Trommel eingebracht sind und diese gedreht wird, werden die Walzen in der Richtung der Drehbewegung mitgezogen, aber infolge der wellenförmigen Gestaltung der Innenwand der Trommel fallen sie, indem sie sich um ihre eigene Achse drehen, auf die Rindenstücke zurück und zerdrücken sie, so daß ein pulverartiges Gemenge entsteht, aus welchem der Kautschuk sich allmählich absondert. Die Holzteile werden durch in die Trommel geleitetes Wasser fortgeschwemmt und entweichen durch die Oeffnungen in den Wänden und den Bodenstücken, während der Kautschuk in der Trommel bleibt. H.

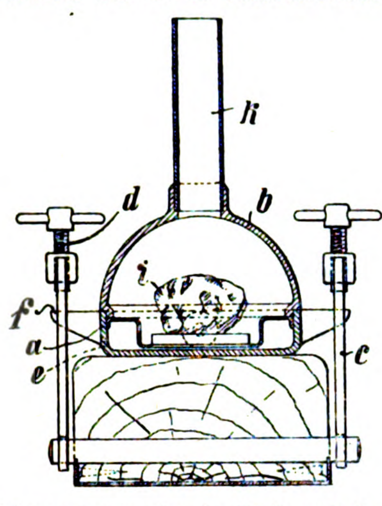
D. R.-P. Nr. 250245 vom 2. VIII 1910. Thomas Gare in Bramble Beach, Warren Drive, New Brighton, Chester, Engl. **Verfahren zur Herstellung von beliebig langen Gegenständen aus gepulvertem Gummiabfall.** Die Erfindung besteht darin, daß bei jedem Kolbenhub nur Teilmengen der Gummimasse vorgeschoben werden. Hierdurch werden homogene



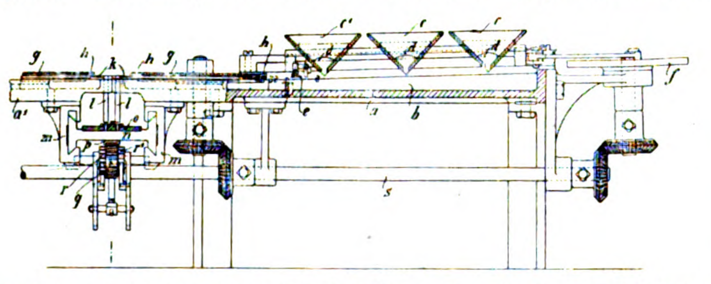
Gummigegenstände in beliebigen Längen erhalten. Der Kopf h² des Kolbens h paßt in die Höhlung der für die Herstellung massiver Radreifen in großen Längen bestimmten Form k und ist an seinen Kanten ausgezackt, um das Entweichen der in dem gepulverten Gummiabfall enthaltenen Luft während der Zusammendrückung zu ermöglichen. Der gepulverte Gummi fällt durch einen Trichter in die Kammer h³, in welcher der Kolben h sich hin und her bewegt, so daß er bei seinem Treibhub einen Teil des Pulvers vorwärts führt und eine geringe Menge in die Form k stößt, wo das Pulver stark zusammengedrückt und von Luft befreit wird. Hierbei wird der gesamte in

der Form bereits enthaltene Gummi um ein kleines Stück vorwärts geschoben. Die zweiteilige Form k ist durch eine Metallwicklung k' umgeben und mit einem Flansch k^2 versehen, welcher in dem Pressenkopf e durch Ringe k^3 und k^4 gehalten wird. Die Kammer k^5 enthält eine Heizvorrichtung. H.

D. R.-P. Nr. 250279 vom 25. XII. 1910. Continental Caoutchouc- & Gutta-Percha-Companie in Hannover. Verfahren zum Vulkanisieren bestimmter Stellen von Gummigegenständen. Zur Heizung der Vulkanisierform werden kleine Einheitskörper (Glühkohlen oder dergl.) nur an denjenigen Stellen in der Vulkanisierform angeordnet, welche sich über den zu vulkanisierenden Flächen des Gummikörpers befinden. Es wird hierdurch möglich, unabhängig von der Form und Größe der Vulkanisierform nur die zu vulkanisierende Stelle zu erhitzen, was bisher nur möglich war, wenn genau der betreffenden Stelle angepaßte Vulkanisierformen benutzt wurden. Die zweiteilige, aus einem Kasten a und einem Deckel b bestehende Vulkanisierform wird in bekannter Weise mittels in Spanngabeln c geführten Spannschrauben d auf eine ebene Unterlagsplatte e aus Holz oder ähnlichem Material festgeklemmt. Die Spanngabeln c, die über Ansätze f der Form greifen, sind mittels Flanscheisen undrehbar an der Unterlagsplatte e befestigt. Im Innern des Kastens a ist ein Rost angeordnet, auf den das für die Erzeugung einer stellenweisen Erhitzung nötige Stück Kohle i an einer der zu vulkanisierenden Stelle des Gummikörpers entsprechenden Stelle aufgelegt wird. Die heiße Luft entweicht durch das Rohr k, während frische, die Verbrennung befördernde Luft durch seitliche Löcher des Kastens a zutritt. Der zu behandelnde Gummikörper, der in bekannter Weise zwischen Unterlage e und Vulkanisierform unter Luftabschluß eingepreßt wird, wird durch die Kohle i, also nur an der zu vulkaniserenden Stelle entsprechend erhitzt. Die Erfindung läßt sich in gleicher Weise natürlich auch bei Vulkanisatoren für anders gestaltete Gummikörper anwenden, in welchem Falle außer der Form und Unterlagsplatte auch der die Kohle tragende Rost eine der Gestalt des zu behandelnden Gummikörpers angepaßte Form erhält. H.



D. R.-P. Nr. 250280 vom 12. V. 1911. Halbach & Böckmann in Barmen. Vorrichtung zum Einsetzen der vorbereiteten Agraffenwerkstücke in die Form, in der das Aufbringen der Auflage aus Zelluloid oder ähnlichen Stoffen erfolgt. Die Vorrichtung ist an zwei Tischen a, a^1 angebracht, von denen auf der Zeichnung einer nur teilweise angedeutet ist. Jeder Tisch ist mit einem geneigten Rost b versehen, dessen lichte Weite dem Durchmesser des Oesenteiles der Werkstücke entspricht. Oberhalb jedes Rostes b sind auf einem längsverschiebbaren

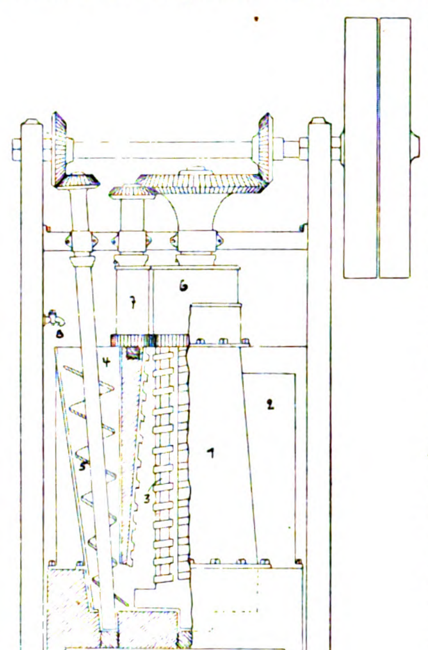


Schlitten mehrere trichterartige Behälter c angeordnet. Die Behälter c sind unten mit Rosten d ausgestattet, deren lichte Weite so bemessen ist, daß die in die Behälter hineingeworfenen Werkstücke in der Richtung ihrer Längsachse frei hindurchzufallen vermögen. Die Behälter c können mittels einer Stange durch eine Kurbelscheibe f hin und her bewegt werden. Einer der Behälter, c^1, trägt eine auf dem Rost b aufliegende Bürste e, die bei Bewegung des Tisches gegen die Kurbelscheibe f auszuweichen vermag. An jeden Rost b schließt sich ein Teller g an, der an seinem Umfang mit radialen, vorspringenden Rippen h versehen ist. Der Abstand der Rippen h voneinander ist nur wenig größer als die Breite des Hakenteiles der Werkstücke An den aneinanderstoßenden Enden der Tische a, a^1 sind über entsprechenden Ausschnitten Lamellen k angebracht, die nach der Längsachse der Tische hin spitz zulaufen, und deren spitze, in lotrechter Ebene federnde Enden am Umfang der Teller g anliegen. Am entgegengesetzten Ende e enthalten die Lamellen k einen Ausschnitt, unter welchem senkrechte oder geneigte Röhrchen l angeordnet sind, die zu einem unterhalb der Tische a, a^1 in Führungen m quer zur Längsrichtung der Tische verschiebbaren Schlitten n führen und in geringem Abstand über demselben endigen. Der Schlitten n dient zur Aufnahme der zu füllenden Matrize o. Seine Bewegung erfolgt mittels Zahnstange p und Zahnrad q durch ein doppeltes Schaltwerk r, r^1. Je nachdem das Getriebe r oder r^1 sich in Arbeitsstellung befindet, wird der Schlitten n in der einen oder anderen Richtung geschaltet, und zwar derart, daß sich nach jeder Schaltbewegung ein Paar der zur Aufnahme der Werkstücke bestimmten Bohrungen der Matrize unter den Röhren l befindet. Die Schaltwerke erhalten ihren Antrieb durch Exzenter oder unrunde Scheiben von einer Welle s, von welcher mittels Kegelräder oder dergl. auch die Drehung der Teller g und der Kurbelscheibe f abgeleitet wird. H.

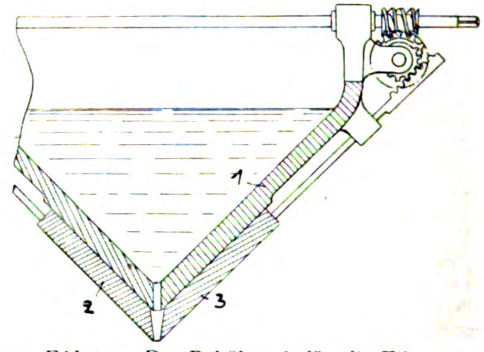
Oesterreichisches Patent Nr. 53507. Moritz Weishaus in Berlin. Verfahren zum Handspalten von Seiwalfischbein. Seiwalfischbeinstäbe werden zunächst durch Druck auf die schmalen Seitenflächen (hochkantig) gerade gepreßt, dann wird die faserige Spitze abgeschnitten und erfolgt das Spalten der kalten, trockenen Stäbe nunmehr von diesem Ende aus, nicht wie beim Grönlandfischbein vom dicken (hinteren) Ende. H.

Schweizerisches Patent Nr. 54146. Benno Borzykowski in Charlottenburg. Verfahren und Form zur Herstellung eines biegsamen, witterungsbeständigen, nicht entflammbaren, als Glasersatz dienenden Formkörpers. Eine azidylierte Zellulose enthaltende Lösung wird in Formen gegossen und in diesen zum Erstarren gebracht. Die so hergestellten Gegenstände sind durchsichtig wie Glas, unentflammbar, temperatur- und witterungsbeständig, ferner dicht und biegsam und besitzen genau die der Form entsprechende Gestalt. Wird die Lösung z. B. auf eine Platte aus Glas, Metall oder sonstigem Material aufgetragen, in welches z B. Muster eingraviert oder Photographien eingeätzt sind, so wird die Lösung die Vertiefungen ausfüllen und dieselben nach dem Erstarren mit absoluter Genauigkeit als Relief aufweisen. Das Erstarren kann durch Verdampfen des Lösungsmittels oder durch Entfernen z. B. mit Wasser erreicht werden. Der Lösung können andere Zellulosederivate, ebenso z. B. Stärke, Wachs, Harze, Gelatine usw. beigemengt werden. H.

Französisches Patent Nr. 438137. Leonidas Norzagaray und The Economic Rubber Washing Machine Company Limited in England. Maschine zum Waschen und Mischen von Kautschuk. In einer Trommel 1, die von einem Heiz- oder Kühlmantel 2 umgeben ist, dreht sich eine Walze 3. Diese ist ebenso wie die Innenwand der Trommel mit hervorspringenden Schneidkanten versehen. Ein seitlicher Kanal 4, welcher unten in die Trommel 1 mündet, enthält eine Schnecke 5, durch die das Material in die Trommel gefördert wird. Oben trägt die Walze 3 eine Walze 6, welche mit einer kleinen Walze 7 zusammenarbeitet, beide sind eventuell mit Schneidkanten ausgerüstet und mit einer Gravierung versehen. Das mittels der Schnecke 5 zugeführte Material wird zwischen Trommelwand und Walze 3 durchgeknetet, aus Hahn 8, sowie von oben in die Trommel 1 fließt hierbei Wasser zu. Sodann gelangt der Kautschuk zwischen die Walzen 6 und 7, wird ausgewalzt, abgeschnitten und mit einer Fabrikmarke oder dergl. versehen und verläßt endlich die Maschine. H



Französisches Patent Nr. 438774. Jaques-Edwin Brandenberger in Frankreich. Gießeinrichtung zur Herstellung von Films. Der Behälter 1 für die Filmmasse trägt zwei Schieber 2 und 3, welche durch einen Zahnstangenantrieb bewegt werden können und die Filmstärke genau regeln. H.





Amerikanisches Patent Nr. 1023729. Thomas Gare in New Brighton (England). Verfahren zum Formen von vulkanisiertem Kautschuk. Bei dem Formen von gepulverten Kautschukabfällen werden die Abfälle zunächst kalt gepreßt und dann erhitzt. Gemäß der Erfindung erfolgt das Pressen ebenfalls mittels erhitzter Platten, zwischen diesen und dem Kautschuk wird jedoch ein Stück Papier, eine kalte Blechplatte oder dergleichen angeordnet, so daß die Wärme der Preßplatten nicht sofort auf den Kautschuk übertragen, dieser vielmehr zunächst kalt gepreßt wird. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Kunstseide. (Bericht aus Barmen.) Kaum je hat sich ein neues Fabrikationsmaterial in verhältnismäßig so kurzer Zeit und so stetig seine Existenzberechtigung erobert, als es bei der Kunstseide der Fall ist. In vielen Branchen, die früher das Material nur dem Namen nach kannten, ist es mit der Zeit tatsächlich „Trumpf" geworden, und wird einmal ein Artikel ausrangiert oder von der Mode vernachlässigt, schnell ist eine andere Branche da, die eine neue Verwendungsmöglichkeit herausgefunden hat. Dies hat sich gerade in den letzten Jahren besonders deutlich gezeigt. Wer dachte früher daran, daß die Weberei je in die Lage kommen würde, Kunstseide in großem Maße aufnehmen zu müssen? Und wie ist es heute? Die Stoffwebereien in ihren mannigfachen Verzweigungen, wie Futterstoffe, Kleiderstoffe, Krawattenstoffe, Aufputzstoffe usw., haben sich der Kunstseide in durchgreifender Weise bemächtigt. Mag nun auch einmal zeitweise ein großer Artikel, wie es z. B. die kunstseidenen Besätze im Wuppertale sind, sehr darniederliegen, wie es tatsächlich seit einiger Zeit der Fall ist, so braucht das nicht mehr wie früher eine deprimierende Wirkung auf den Markt auszuüben, denn es ist aus andern Industriezweigen genügend Nachfrage als Ersatz vorhanden. So ist es gegenwärtig. Der Konsum im Wuppertal, der in früheren Jahren ausschlaggebend war, ist bedeutend zurückgegangen, natürlich nur vorübergehend, da nach den mageren Jahren auch mal wieder fette kommen werden, und doch ist die Lage des Kunstseidenmarktes sehr gesund und fest. Andere Branchen, z. B. die Stickereibranche, die Weberei und noch andere Zweige der Industrie gebrauchen enorme Posten, wenn auch im Laufe der letzten Wochen eine durch die Zeit bedingte Stille nicht zu verkennen ist. Diese Stille ist aber den Kunstseidenfabriken sehr zustatten gekommen, weil sie sich erholen konnten von der übermäßigen Nachfrage der vorangegangenen Monate. Und trotz der stillen Saison ist ein Ueberfluß an Ware nicht vorhanden, im Gegenteil, gewisse Qualitäten und besonders gefragte Titres werden zu erhöhten Preisen in zweiter Hand gesucht. Sämtliche Kunstseidenfabriken sind mit reichlichen Aufträgen bis weit ins nächste Jahr hinein versehen, teilweise bis Ende 1913, und zu Preisen, die nennenswert über denjenigen stehen, die heute von Händlern angeboten werden. Wer von den Konsumenten heute für nahe Termine kaufen will oder muß, kann das nur bei denjenigen Händlern tun, die vorgekauft haben, doch sind auch dort erhebliche Quantitäten nicht mehr vorhanden, und wo sie noch da sind, legt man zur jetzigen Zeit keinen großen Wert auf den Verkauf, weil die Preise ganz zweifellos besser werden, je weiter man in den Herbst hineingeht. Alles deutet darauf hin, daß die Preise steigen werden, weil alle Vorbedingungen dazu vorhanden sind: die Fabriken sind außerordentlich gut beschäftigt, wie sie teilweise offiziell bekannt geben, die Aussichten auf das Zukunftsgeschäft sind sehr gut, da in der gegenwärtigen stillen Zeit schon allgemein eine verfrühte Besserung sich anzeigt, namentlich aus denjenigen Branchen, die gegenwärtig für den Großkonsum in Betracht kommen. Selbst das Wuppertal, dessen kunstseidene Artikel eine Zeitlang von der Mode vernachlässigt worden sind, hegt anscheinend begründete Hoffnung auf Besserung in der Nachfrage nach Besätzen. Und als letztes kommt noch die Verteuerung in der Fabrikation der Kunstseide hinzu, die hauptsächlich durch enorme Steigerung der Spirituspreise hervorgerufen ist. Wenn dies auch mit seiner ganzen Schwere die deutschen Fabriken trifft, da der Spiritus bei uns durch hohe Zölle und Abgaben noch besonders teuer ist, so macht sich die Verteuerung auch bei den ausländischen Fabriken bemerkbar, so daß dieselben ebenfalls die Preise erhöhen müssen, wenn es noch nicht geschehen sein sollte. Hat doch die Plauener Kunstseidefabrik, die eine sehr schöne und geschätzte Qualität Kunstseide herstellte, wenn auch vorläufig nur in quantitativ geringer Produktion, ihren Betrieb einstellen müssen, weil sie infolge zu hoher Spirituspreise nicht auf ihre Kosten kam. Und dabei forderte diese Fabrik für mittlere Titres, also solche von 100 Denier aufwärts, 15,75 Mk., ein Preis, der zwei bis drei Mark höher ist als derjenige anderer Fabriken. Bei den feinen Titres war der Preisunterschied noch viel größer und stieg bis zu 50 pCt. höher als bei andern Qualitäten. Wenn nun eine solche vorzüglich eingerichtete und geleitete Fabrik bei so verhältnismäßig hohem Preise nicht bestehen kann, so muß man doch sagen, daß die gesamte gegenwärtige Preislage zu niedrig ist, eine Ansicht, die sich mit derjenigen aller Kenner der Verhältnisse deckt. Höhere Kunstseidenpreise dürften also mit Sicherheit zu erwarten sein. (Der „Confektionär".)

Kunstseide zum Färben und Akkomodieren. Bei dem Berliner Hauptzollamt ist für ausländische ungefärbte, einmal bezw. zweimal gezwirnte Kunstseide ein aktiver Veredelungsverkehr behufs Färbens und Akkomodierens beantragt worden. Die Akkomodierungsarbeit sollte im Haspeln und Etikettieren der Strähne bestehen. Die veredelte Ware sollte zum Teil an das Zollausland zurückgelangen, zum Teil im Zollinlande verbleiben. Ein Lohnveredelungsverkehr mit den obengenannten Seiden zum Zwecke des Färbens ist durch Bundesratsbeschlüsse bereits zugelassen. — Auf eine diesbezügliche Anfrage des Hauptzollamts hat sich die Berliner Handelskammer zu dem Antrage wie folgt geäußert: Gegen die Zulassung des beantragten aktiven Veredelungsverkehrs mit Kunstseide sind im allgemeinen keine Bedenken geltend zu machen, zumal ein Veredelungsverkehr mit dieser Ware zum Zwecke des Färbens im Inlande bereits durch Bundesratsbeschluß genehmigt worden ist. Wir wollen jedoch nicht verfehlen, darauf aufmerksam zu machen, daß die von uns befragten Sachverständigen die Schwierigkeiten hervorheben, die für die Feststellung der Identität der ungehaspelt und ungefärbt eingeführten Seide mit der zur Ausfuhr gelangenden gehaspelten, gefärbten und etikettierten Ware bestehen. Die Seide, welche gegenwärtig im Veredelungsverkehr zum Färben in das Zollinland eingehe, sei bereits gehaspelt und in Strähnen vereinigt, so daß sich durch eine Anzahl von Strähnen ein mit einer Plombe versehener Faden durchziehen läßt, der eine leichte Kontrolle bei der Wiederausfuhr ermöglicht, ohne daß die angenommene Kennzeichnung irgendwie beim Färbeprozeß hinderlich ist. Eine gleiche oder ähnliche Markierung der einzuführenden ungehaspelten rohen Seide sei nicht möglich. Abgesehen von diesen zolltechnischen Schwierigkeiten sind Bedenken dagegen zu erheben, daß ein Teil der zum Haspeln und Etikettieren einzuführenden Rohseide im Zollinlande verbleiben soll. Wir nehmen, dem Begriff des Veredelungsverkehrs gemäß, als selbstverständlich an, daß das nicht zur Wiederausfuhr gelangende Quantum Seide den entsprechenden Zoll trägt. Allein von sachverständiger Seite werden wir darauf aufmerksam gemacht, daß gefärbte, gehaspelte und etikettierte Kunstseide zur Ausfuhr gelangt, die gar nicht von der eingeführten Rohseide herrührt, und die eingeführte Seide im Inlande verbleibt, da, wie oben erwähnt, die Identitätskontrolle sehr schwierig sei. Damit könnte eventuell einer Verletzung deutscher Patentrechte Vorschub geleistet werden, indem zur Veredelung Kunstseide nach Deutschland gesandt wird, deren Einfluß auf Grund bestehender deutscher Patente (englische Viskose-Seide) nicht möglich ist. Unter Berücksichtigung der dargelegten Verhältnisse fassen wir daher unser Gutachten dahin zusammen, daß dem beantragten Veredelungsverkehr mit Kunstseide zum Zwecke des Etikettierens und Haspelns nur für den Fall stattgegeben werden kann, daß die gesamte, für den Veredelungsverkehr eingeführte Menge dieser Seiden zur Ausfuhr gelangt und daß eine sichere Gewähr für die Identität der eingeführten und ausgeführten Seiden vorhanden ist. Badermann.

Mit der **Neutarifierung von Lederabschnitzeln und Spaltabfällen** wird sich die Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen demnächst zu beschäftigen haben, um eine dem geringen Wert dieser Güter gerechter werdende Frachtberechnung einzuführen. Nach dem jetzigen Tarif sind Blanchier-, Falz-, Schlichtspäne und Stollmehl unbeschränkt, Lederabfälle und Spaltabfälle dagegen nur dann nach dem Spezialtarif III abzufertigen, wenn sie zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignet sind. Für die zur Verwendung für Lederwaren noch geeigneten Lederabschnitzel und Spaltabfälle ist die allgemeine Wagenladungsklasse zu berechnen. Um den Verkehrsbedürfnissen und den wirtschaftlichen Verhältnissen Rechnung zu tragen, ist für Lederabschnitzel, nicht auch für Spaltabfälle, in den Tarif ein Zusatz aufgenommen, wonach die ganze Sendung nach Spezialtarif III tarifiert, wenn sich unter der Sendung ein geringer Gewichtsteil zur Verwendung für Lederwaren noch geeigneter Abfälle befindet. Durch die in der Aufnahme dieses Zusatzes liegende Gewährung eines freien Spielraumes glaubte man den bei Schaffung der Tarifstelle schon bestehenden Unstimmigkeiten hinsichtlich der Tarifierung begegnen zu können. Diese Erwartung hat sich aber nicht erfüllt; es hat nicht bloß die Auslegung des Begriffs „für Lederwaren nicht geeignet" zu Zweifeln geführt, vielmehr hat sich auch die Befürchtung bewahrheitet, daß durch die Aufnahme des erwähnten Zusatzes Meinungsverschiedenheiten darüber hervorgerufen werden, was als „geringer Gewichtsteil" anzusehen ist. Nun kommt die Generaldirektion der sächsischen Staatseisenbahnen mit dem Vorschlage, alle Lederabschnitzel und Spaltabfälle nach dem Spezialtarif II zu befördern, um so eine einheitliche Tariflage zu schaffen. Sie begründet denselben wie folgt: Der Begriff Lederabschnitzel im Sinne des Tarifs umfaßt einmal die beim Versandfertigmachen aus Schönheitsgründen abgeschnittenen Randteile des fertigen Leders, sodann die bei der Herstellung von Lederwaren sich ergebenden Abschnitte. Der heutigen Tariffassung liegt die Erwägung zugrunde, daß von den Lederabschnitzeln der hauptsächlich in Betracht kommenden Schuh- und Treibriemenfabriken die größeren Stücke, die einen durchschnittlichen Wert von 50 Mk. für 100 kg haben, ausgesucht und zur Herstellung von kleineren Lederwaren, wie Absatzflecken, Gelenkstücken und Schuhkappen verwendet werden, während die kleineren Stücke, für die ein Durchschnittswert von 5 Mk. für 100 kg angenommen wurde, nur noch zur Kunstdüngerfabrikation — bei fetthaltigen Abfällen nach Gewinnung des in ihnen enthaltenen Fetts — verwendet werden können. Neuerdings hat aber der Verwendungs-

kreis der kleineren Abfallstücke eine bedeutende Erweiterung erfahren; es werden auch aus ihnen in größerem Umfange Lederwaren, wie z. B Dichtungsringe, Kistenschoner, Lederstöcke, Lederteppiche und Fußmatten verfertigt. Die letzteren werden gegenwärtig in Strafanstalten und Spezialfabriken in der Weise hergestellt, daß aus Lederabschnitzeln selbst der kleinsten Abmessungen Stückchen von etwa 4 cm Länge und 1—1½ cm Breite ausgestanzt, an beiden Enden durchlocht und mit Eisendraht gefaßt werden. — Da hiernach infolge der neueren Entwicklung der Technik beinahe alle Lederabschnitzel zu Lederwaren verwendet werden können, und in erheblichem Umfange auch verwendet werden, ist das Anwendungsgebiet des Spezialtarifs III für Lederabschnitzel ein äußerst beschränktes. Es ist nun zwar verschiedentlich verlangt worden, daß für die an Kunstdüngerfabriken gerichteten und von diesen verarbeiteten Abschnitzel ohne weiteres Spezialtarif III gewährt werden solle. Eine solche Berechnung ist aber nach dem gegenwärtigen Wortlaut des Tarifs nicht begründet, da der Tarif nicht auf die tatsächliche Verwendung der Sendung abzielt. Anderseits ist aber nicht zu verkennen, daß die Abfertigung nach der allgemeinen Wagenladungsklasse dem Wert der Ware nicht genügend Rechnung trägt. Eine gewisse Milderung der Härten des heutigen Tarifzustands könnte wohl dadurch herbeigeführt werden, daß an Stelle der Worte „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignet" der „Bestimmungszweck" als Unterscheidungsmerkmal in den Tarif aufgenommen würde. Eine solche Aenderung würde aber nur die Quelle neuer Streitigkeiten bilden. Sichere Unterscheidungsmerkmale zwischen den höher- und den geringerwertigen Lederabschnitzeln lassen sich überhaupt nicht aufstellen. Die Unsicherheit der heutigen Tariflage dürfte nur dann beseitigt werden können, wenn für alle Lederabschnitzel dieselbe Tarifklasse berechnet wird; in dieser Hinsicht wird der Spezialtarif II vorgeschlagen. Diese Tarifklasse entspricht dem Durchschnittswert der Abschnitzel, auch bei Berücksichtigung der höherwertigen Stücke, deren durchschnittliche Preislage sich um 50 Mk. für 100 kg bewegt, sie trägt auch dem Wertverhältnis der Abschnitzel einmal zu dem nach der allgemeinen Wagenladungsklasse tarifierenden Naturleder (Wert 200 bis 500 Mk. für 100 kg), sodann zu den schon bisher ohne Einschränkung in den Spezialtarif III aufgenommenen Lederabfällen geringster Sorte, wie Falzspänen usw. (Durchschnittswert etwa 2 Mk. für 100 kg) Rechnung.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bezüglich der Spaltabfälle. Hierunter sind die von der Spalte (d. h. der unteren, die Fleischseite enthaltenen Lage der Lederhaut) abgeschnittenen unbrauchbaren Teile der Bauchhaut, sowie die beim wiederholten Spalten zu starker Stellen der Spalte abfallenden Stücke zu verstehen. — Die größeren Spaltabfälle können noch unmittelbar zur Herstellung von Leder (geringere Sorte von Oberleder, auch Futter- und Brandsohlleder) verwendet werden. Sie werden zu diesem Zwecke einem nochmaligen Gerbverfahren unterzogen. Die übrigen Spaltabfälle finden in der Kunstlederfabrikation Verwendung.

Der Preis des fertigen Kunstleders (auch Lederpappe oder cuir factice genannt) richtet sich nach der Beschaffenheit der verwendeten Abfälle und schwankt zwischen 20 und 60 Mk. für 100 kg. Für die zur Kunstlederfabrikation verwendeten Spaltabfälle werden 5 bis 52 Mk. für 100 kg bezahlt, während für die als Naturleder weiter verwendeten Spaltabfälle Preise von 50 bis 90 Mk. für 100 kg genannt werden.

Die Abfertigung der zur Kunstlederfabrikation verwendeten Spaltabfälle ist keine einheitliche. Eine Reihe von Eisenbahnverwaltungen hält die Berechnung des Spezialtarifs III und die Bezeichnung als „zur Verwendung für Lederwaren nicht geeignete Abfälle" für richtig, weil aus den Abfallstücken nicht unmittelbar Lederwaren hergestellt werden; andere halten diese Berechnung nicht für zulässig. Jedenfalls ist die allgemeine Wagenladungsklasse für die in Betracht kommenden Spaltabfälle entschieden zu hoch. Im Interesse einer einfachen und klaren Tariflage wird aus den bereits angeführten Gründen ebenfalls die einheitliche Einreihung aller Spaltabfälle in den Spezialtarif II befürwortet. Für diesen Antrag spricht auch die Tatsache, daß die Dienststellen vielfach gar nicht in der Lage sind, die größeren nur noch zur Kunstlederfabrikation verwendbaren Spaltabfälle, die auch allein in Wagenladungen verfrachtet werden, von den zur Naturlederfabrikation geeigneten zu unterschieden, da die Verwendbarkeit manchmal nur von der inneren Beschaffenheit der Lederstücke abhängt.

Was die Stellung der Berliner Lederinteressenten zu dem Antrage betrifft, so dokumentiert sich dieselbe in folgenden Ausführungen hierzu:

Nach der jetzigen Tariflage genießt ein nicht unerheblicher Teil der fraglichen Abfälle den niedrigsten Tarif. Diese Tarifierung entspricht auch dem Werte dieser Abfälle, der vielfach ein ganz geringer ist. Wenn daher künftig alle Lederabschnitzel und Spaltabfälle nach dem Spezialtarif II abgefertigt werden würden, so würde für diese minderwertigen Abfallstücke eine von den Interessenten gewiß sehr unliebsam empfundene Tariferhöhung eintreten. Anderseits ist nicht zu verkennen, daß die Tarifierung der noch verwendbaren kleinen Lederabschnitzel zu billigen Lederwaren nach der allgemeinen Wagenladungsklasse weder dem Werte desselben noch dem allgemeinen wirtschaftlichen Bedürfnisse Rechnung trägt. Eine Tarifierung aller Lederabfälle nach dem Spezialtarif II erscheint geeignet, diese Härten zu beseitigen.

Sollte es daher nicht angängig sein, zur Vermeidung der vorerwähnten Tariferhöhung alle Lederabschnitzel und Spaltabfälle nach dem Spezialtarif III zu tarifieren, so ist die Tarifierung derselben nach Spezialtarif II der jetzigen Unsicherheit der Tariflage immer noch vorzuziehen. (Nachdruck verboten.) Badermann.

Ersatzstoffe für Jute. Das in Kalkutta erscheinende Blatt „Kapital" äußert sich hiezu wie folgt: Von Zeit zu Zeit tauchen Gerüchte über Ersatzstoffe von Jute auf, und oft haben wir die Möglichkeiten eingehend besprochen, sind dann aber immer zu dem Endresultate gekommen, daß Jute für Säcke und Packleinen in der für diesen Zweck brauchbaren Qualität eben nur in bestimmten heißen und feuchten Gegenden Ostindiens, besonders in Bengalen und Assam gedeiht, und alle Versuche, anderswo gleichwertige Jute oder Konkurrenzfasern anzubauen, scheiterten stets an dem Herstellungspreise, der mit der indischen Jute nicht konkurrieren konnte. Niemand aber hat bis jetzt daran gedacht, anstatt der spinnfähigen Jutefaser ein Produkt zu verwenden, das vermöge seiner synthetischen Eigenschaft sich zu einem Stoffe verweben ließe. In Belgien soll kürzlich jemand auf eine derartige Idee gekommen sein, aber den eigentlichen Wert derselben wohl nicht recht erkannt haben, so daß jetzt ein deutsches Syndikat, dem u. a. ein bekannter Finanzier und zwei einflußreiche Männer aus fürstlichem Geblüt angehören, die Sache in die Hand genommen und bereits in Oppeln in Schlesien eine Weberei zur weiteren Bearbeitung dieser Erfindung eingerichtet hat. Das neue Produkt besteht aus einer bestimmten Zellulosemasse mit hineingearbeiteten Baumwollabfällen, die dann in schmale Streifen geschnitten und wie Garn gedreht zu allerlei Zwecken verwandt werden kann, und wie wir von gut unterrichteter Seite hören, ist der von solchem Material hergestellte Sack stark und staubdicht. Hierzu kommt der wichtige Umstand, daß diese Papierfädensäcke sich ca. 20% billiger stellen sollen, als Jutesäcke (d. h. bei den heutigen enorm hohen Jutepreisen gerechnet) und man sich eine Rentabilität von über 100% bei der neuen Industrie ausgerechnet hat. — Aber ein Hauptfaktor von weitgehender Bedeutung sollte nicht übersehen werden, und das ist der Umstand, daß der Vorrat an geeignetem Holz zur Herstellung dieser Zellulosemasse stets beschränkt ist, und daß zwischen 30—100 Jahre erforderlich sind, neue Baumkulturen soweit zu bringen, daß sie zu dieser Zellulosefabrikation zu gebrauchen sind, während Jute in jedem Jahre frisch wächst und reift. Schon aus diesem Grunde kann man der neuen Konkurrenz ruhig entgegensehen. Außerdem aber, je knapper das Rohmaterial wird, desto höher steigen die Einkaufs- und Herstellungspreise des Fabrikats, denn es gibt nur verhältnismäßig wenig passendes Holz für diesen Zweck, und Neuanbauten erfordern zu lange Jahre, so daß nicht annähernd der bestehende Bedarf an Säcken im Lande gedeckt werden könnte. Das deutsche Syndikat müßte nun wieder einen neuen Ersatz für sein eben erst erfundenes Zelluloseprodukt erfinden, um die Jute-Industrie aus der Welt zu verdrängen. Es sind eben zwei ganz verschiedene Sachen, ein fein durchdachtes Patent zu erwerben, oder dieses wirklich dauernd nutzbringend zu verwerten. Viele Syndikate haben die Erfahrung schon machen müssen.

Rekord-Kampferproduktion in Japan. Die Kampferproduktion in Japan im Jahre 1911 hat, einem französischen Konsulatsbericht zufolge, insgesamt 2 Mill. Kins (1 Kin = 601 Gramm) betragen. Dieses Gesamtgewicht stellt die größte, je verzeichnete Jahresproduktion an Kampfer dar; sie bedeutet einen Rekord. Exportiert wurden 650000 Kins, 950000 Kins wurden von den lokalen Raffinerien übernommen und weitere 350000 Kins gingen in den Besitz der Zelluloidfabriken über. Im letzten Jahre sind die künstlichen Kampferprodukte, deren Einstandspreis schließlich höher geworden war, als der des natürlichen Kampfers, wieder vom Markte verschwunden. Die gegenwärtige lokale Nachfrage ist nach dem Bericht beträchtlich, da die Zelluloidindustrie eine rapide Entwicklung angenommen hat, und die Bedürfnisse der Raffinerien im Jahre 1911 um 20 pCt. gegenüber dem Jahre 1910 zugenommen haben.

Kampfer. Das Kampfer-Syndikat setzte den Verkaufspreis von Mk 400.— auf Mk 380.— herab.

Unter der Firma **Zelluloidwarenfabrik, G. m. b. H.** in **Dresden** wurde mit einem Kapital von Mk. 140000 eine neue Gesellschaft zur Herstellung von Zelluloidwaren begründet, die von dem Ingenieur Wawrziniok ein besonderes Verfahren zum Werte von Mk 25000 übernimmt. Direktor der Fabrik ist W. E. Kaiser in Kötitz, stellvertretende Leiter sind Rentner Rothermundt in Blasewitz und Ingenieur Siemens in Dresden.

Technische Notizen.

Die Fabrikation von Kinematographen-Films. Von L. Clément und C. Rivière.[1]) Die Fabrikation von Films für kinematographische Zwecke ist verhältnismäßig neueren Datums, steht jedoch unter den Fabrikationen für ähnliche Zwecke der Wichtigkeit nach an erster Stelle. Es ist noch nicht lange her, daß die Gebrüder Lumière die ersten kinematographischen Bilder an die Oeffentlichkeit brachten (1895), seitdem hat sich der Markt für kinematographische Films bedeutend entwickelt. Im folgenden soll die Fabrikation kinematographischer Films eingehende Erörterung finden. Zunächst einige

[1]) Nach „Le Caoutchouc et la Guttapercha" VIII (1911), durch „Die Photographische Industrie". Verlag der Union in Berlin.



statistische und geschäftliche Daten. Man kann die jetzt täglich auf dem Erdenrund verbrauchte Menge kinematographischer Films auf rund 300000 m schätzen, d. h. den Jahresbedarf auf 90 Millionen Meter. Das Meter roher Kinematographenfilm (ohne Bild) stellt sich im Verkauf jetzt zu 0,50 Fr., es würde demnach der Handelswert obigen Jahresbedarfes auf 45 Millionen Fr. sich stellen. Gebrauchsfertige Films kosten wenigstens 1 Fr. das Meter, also bei 90 Millionen Meter Jahresbedarf würden wenigstens 90 Millionen Fr. als Kaufpreis einzusetzen sein. Kinematographische Rohfilms werden zurzeit hauptsächlich in den Vereinigten Staaten, Frankreich und Deutschland fabriziert. Amerika steht an der Spitze, vor allem die „Eastman Kodak Comp." in Rochester. In Deutschland ist besonders die A. G. f. A. (Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation) und deren neueste Zweigfabrik zu Greppin zu nennen.

Fabrikation der Rohfilms. Die Unterlage besteht aus einem weichen, schmiegsamen Band aus plastischer Masse, Zelluloid oder Azetatzellulose, welches einseitig mit der lichtempfindlichen Emulsion überzogen wird. Zurzeit umfaßt die Fabrikation der Films folgende Einzelverfahren: 1. Herstellung des Ausgangsmaterials Nitrozellulose oder Azetylzellulose, 2. Bereitung des Kollodiums, 3. Filtration des Kollodiums, 4. Gießen des Kollodiums, 5. Vorpräparation des Bandes aus Zelluloid oder Azetatzellulose und 6. Das Auftragen der Emulsion.

1. Herstellung des Ausgangsmaterials. A. Nitrozellulose. Da die Unterlage bestimmten Anforderungen entsprechen muß (große Haltbarkeit, Elastizität, Zerreißfähigkeit), so läßt sich nicht eine beliebige Nitrozellulose für die Grundmasse verwenden. Zu ihrer Bereitung kann sowohl Papier, als auch Baumwolle dienen. Papier ist billiger, muß jedoch sehr guter Qualität und frei von Baumwolle sein. Die Farbe sei rein weiß, der Gehalt an Asche sehr gering. Ein Haupterfordernis für gute Qualität der Grundmasse ist richtige Ausführung der Nitrierung. Sie soll mit Hilfe von Nitrierzentrifugen bewerkstelligt werden, wodurch größte Gleichförmigkeit der Fabrikation gewährleistet wird. Die Verfahren „im Topf" und die Methode nach Thomson liefern nicht immer eine gleichwertige Nitrozellulose. Das Gemisch der Nitriersäure muß berechnet werden, damit eine Nitrozellulose mit einem Stickstoffgehalt von 11,5 bis 12 Proz. erhalten wird. Temperatur und Tauchzeit sind so zu regeln, daß ein Kollodium gebildet wird, dessen Viskosität den zu verwendenden Lösungsmitteln sich anpaßt. Die erhaltene Nitrozellulose sei möglichst farblos, damit das Licht beim Projizieren des Films keine Schwächung erleide. Das Waschen der Nitrozellulose muß im Holländer zu Ende geführt werden und der Zusatz des Bleichmittels (übermangansaures Kali) erfolge in den Bleichkufen. Die Nitrozellulose muß völlig säurefrei ausgewaschen werden, um dem Produkt eine lange Haltbarkeit zu sichern. Die faserige Substanz wird zu Kuchen gepreßt, aufs neue maschinell zerteilt und nun getrocknet.

B. Azetatzellulose. Zu deren Fabrikation arbeitet man meist nach zwei Verfahren: a) Lösungs- und Fällungsmethode und b) direkte Azetylierung. Bei der Lösungsmethode behandelt man Zellulose mit einem Gemisch aus Essigsäure und Essigsäureanhydrid, es tritt Lösung unter Bildung einer dicken, gleichförmigen Masse ein. Das Verfahren gliedert sich in nachstehende Einzeloperationen: Vorbereiten des Rohstoffes: Als solcher dient sehr reine Baumwolle oder Papier, letzteres Material wird der Billigkeit wegen vorgezogen. Der Rohstoff muß möglichst aus reiner Zellulose bestehen. Lösung der Zellulose: Zu 1 Teil Zellulose verwendet man ein Gemisch aus 4 T. Essigsäure und 4 bis 5 T. Essigsäureanhydrid. Damit völlige Lösung erfolgt, setzt man noch einen Kontaktstoff zu, zumeist eine Mineralsäure wie Schwefelsäure oder eine organische Sulfosäure. Die Lösung bedarf längerer Zeit bis zur Vollendung; je nach dem Verlauf der Umsetzung muß man die Masse abkühlen oder erwärmen. Als Lösungsgefäß dient ein doppelwandiges Kupfergefäß mit Rührwerk. Fällung der Azetatzellulose und Zurückgewinnung gewöhnlicher Essigsäure. Das Fällen der Azetatzellulose geschieht im geeigneten Apparat durch Aether, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol. Die abgeschiedene Azetatzellulose wird ausgeschleudert und aus der sich ergebenden Flüssigkeit durch Destillation die Essigsäure zurückgewonnen. Zuletzt wird die Azetatzellulose gewaschen und getrocknet. Das Verfahren b (direkte Azetylierung ohne vorheriges Lösen), beruht darauf, daß man schon beim Azetylieren ein Fällungsmittel zusetzt, das bewirkt, daß die azetylierte Zellusose, statt in Lösung zu gehen, sogleich ausfällt. Als Flüssigkeit nimmt man auf 1 Teil Zellulose ein Gemisch aus 4 T. Essigsäure, 4 Teile Essigsäureanhydrid und 8 T. Benzin unter Zusatz von Schwefelsäure als Kontaktsubstanz. Man behandelt die getrocknete Zellulose mit diesem Gemenge in großen Metallkufen mit Rührwerk unter Kühlung oder Erwärmung während 24 Stunden. Durch Benutzung dieses direkten Verfahrens umgeht man die Ausfällung der Azetatzellulose, erhält jedoch das Endprodukt in gleicher Form wie beim Verfahren a. Die Azetatzellulose wird säurefrei ausgewaschen, die Essigsäure und das Benzin durch fraktionierte Destillation wiedergewonnen. Verfahren b arbeitet sehr ökonomisch.

2. Herstellung des Kollodiums. A. Nitrozellulose-Kollodien. Die verschiedenen Kollodiumsorten enthalten hauptsächlich: Nitrozellulose, nicht flüchtiges Lösungsmittel und flüchtige Lösungsmittel. Das nichtflüchtige Lösungsmittel ist der Kampfer, welchen durch andere Stoffe zu ersetzen bis jetzt, trotz aller Bemühungen, noch nicht gelang. Als flüchtige Lösungsmittel verwendet man am meisten Aether-Alkohol, Azeton und Essigäther.

B. Zelluloseazetat-Kollodien. Gleich den Nitrozellulose-Kollodien enthalten diese Kollodiensorten als Hauptbestandteile: Azetatzellulose, ein oder mehrere nichtflüchtige und flüchtige Lösungsmittel. Die Zelluloseazetat-Kollodien zeigen, je nach ihrer Herstellung, sehr verschiedene Eigenschaften, so daß man nicht imstande ist, bei allen Azetaten nichtflüchtige Lösungsmittel zu verwenden. Auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit verhalten sich die Zelluloseazetat-Kollodien von den Nitrozellulose-Kollodien verschieden, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Flüchtiges Lösungsmittel	Nitrozellulose	Azetatzellulose
Methylalkohol	löslich	unlöslich
Alkohol-Aether	löslich	unlöslich
Amylazetat	löslich	unlöslich
Azeton	löslich	löslich
Essigäther	löslich	löslich
Chloroform	unlöslich	löslich
Tetrachloräthan und Methylalkohol	unlöslich	löslich
Pentachloräthan und Methylalkohol	unlöslich	löslich
Dichloräthylen und Methylalkohol	unlöslich	löslich

Die Wahl des Lösungsmittels hängt vom Azetat und von der Beschaffenheit des Kollodiums ab. Wenn das Lösungsmittel der Azetatzellulose zu schnell sich verflüchtigt, so bilden sich auf der Oberfläche des Films Linien und Streifen oder die Masse gerinnt zu Klumpen und läßt sich nicht mehr zu gleichmäßigen Schichten vergießen. Zu den sehr schnell sich verflüchtigenden Lösungsmitteln muß man einen Stoff setzen, der, nach Vorschrift der Kodak-Cie., folgende Eigenschaften zeigen soll: er darf die lichtempfindliche Schicht nicht beeinflussen und Auftragung nicht behindern. Er soll einen höheren Siedepunkt als das Lösungsmittel besitzen. Er sei so beschaffen, daß keinerlei chemische Reaktion zwischen ihm und dem Lösungsmittel stattfinden kann. Er darf das Lösungsmittel nicht beeinflussen und seine Durchsichtigkeit nicht beeinträchtigen. Er reagiere nicht mit den gebräuchlichsten Metallen, sei nicht entflammbar und enthalte kein Oel. Azeton wird als Lösungsmittel sehr viel angewendet, auch Tetrachloräthan ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für alle Zelluloseazetate. Sein Siedepunkt liegt reichlich hoch, doch ist sein Dampfdruck bei 30—40° ziemlich bedeutend. Die schnelle Verflüchtigung des Tetrachloräthans gestattet ein fortlaufendes Arbeiten. Pentachloräthan wird in Mischung mit Dichloräthan benutzt. Letzteres besitzt einen sehr niedrigen Siedepunkt. Die Darstellung von Nitrozellulose-Kollodien und Azetatzellulose erfordert dicht geschlossene Mischer.

3. Filtration der Kollodien. Die Kollodien von geeigneter Viskosität müssen sorgfältig filtriert werden, um Films von völliger Durchsichtigkeit und gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhalten.

4. Gießen der Kollodien. Die Herstellung der Filmbasis aus Nitrozellulose oder Azetylzellulose geschieht durch Verdampfung der flüchtigen Lösungsmittel des Kollodiums; die Nitrozellulose oder Azetatzellulose als fester Film verbleibt. Die Filmbänder haben begrenzte Länge bei gewissen Gießmethoden, doch mit Rotations-Gießmaschinen lassen sich Bänder von sozusagen unbegrenzter Länge anfertigen. Ihre Länge beträgt 60 oder 120 m, die Breite etwa 55 cm und ihre Dicke 0,12 bis 0,13 mm. Die Kollodium-Gießmaschinen lassen sich in die zwei Typen: Glas-Gießmaschinen und Rotations-Gießmaschinen einteilen. Die Glas-Gießmaschinen bestehen aus einem Gießtisch, welcher absolut wagerecht eingestellt wird, einer Gießvorrichtung, um auf dem Gießtisch in der Längsrichtung in völlig gleichstarker Schicht das Kollodium auszubreiten. Die Länge der gegossenen Bänder kann 60 m erreichen. Eine Ventilationsvorrichtung beschleunigt die Verdampfung des Lösungsmittels. Die Produktion einer solchen Gießmaschine überschreitet nicht 120 m Filmlänge in 24 Stunden. Um den so erhaltenen Film zu emulsionieren, braucht er nicht von seiner Unterlage entfernt zu werden, sondern irgend eine erprobte Emulsion wird aus einem über den Gießtisch beweglich geführten Behälter auf den Film ausgebreitet und der Film getrocknet. Von der Unterlage zieht man den fertigen emulsionierten Film durch eine einfache an einem seiner Enden angreifende Aufrollvorrichtung ab. Bei den Rotations-Gießmaschinen wird die Kollodiumschicht auf ein Metallband ohne Ende aufgetragen. Dieses, aus vernickeltem Kupfer bestehende Band läuft über mehrere Rollen (1. Type) oder der Umfang einer einzigen größeren Rolle oder Walze bildet zugleich die Gießfläche (2. Type). Diese Gießmaschinen arbeiten völlig ohne Unterbrechung, produzieren etwa 16 m Film stündlich bzw. 384 m in 24 Stunden von 55 cm Breite oder 5760 m von 3,5 cm Breite.

5. Vorpräparation der Unterlage, um das Anhaften der Emulsion zu erleichtern. Die auf Filmbänder aus Nitrozellulose oder Azetatzellulose ausgegossene lichtempfindliche Schicht (Bromsilber-Emulsion) löst sich nach dem Trocknen sehr leicht von ihrer Unterlage ab, daher muß diese Unterlage in geeigneter Weise vorpräpariert werden, um die Emulsion fest haftend zu machen. Man behandelt zu diesem Zwecke die Oberfläche des Films mit flüchtigen Lösungsmitteln, wenn er die Gießmaschine verläßt. Bei den 55 cm breiten, aus oben beschriebener Gießmaschine stammenden Films, geschieht in einer der größten französischen Kinematographenfilms-Fabriken (Lumière) die Oberflächenbehandlung jedoch erst an den in Breiten von 3,5 cm zerschnittenen Films. Es ist vorteilhafter, mit Films größerer Längen und geringerer Breiten diese vorbereitende Behandlung vorzunehmen, man erspart hierdurch Handarbeit



und dann kleinere Maschinen benutzen. Es werden hauptsächlich zwei Typen von Vorrichtungen für diesen Zweck verwendet: Der Film taucht entweder in die Präparations-Flüssigkeit ein oder die Erweichflüssigkeit wird auf den Film durch ein mit ihr getränktes Band übertragen. Der vorbehandelte Film wird dann an der Luft oder in warmer Luft getrocknet.

6. Emulsionierung. Die Emulsions-Anlage umfaßt: a) Herstellung der Emulsion und b) Gießen der Emulsion auf die Oberfläche des geeignet vorbehandelten Films.

A. Herstellung der Emulsion. Man stellt Negativ- und Positiv-Emulsionen her. Die Negativ-Emulsion ist sehr lichtempfindlich und wird für die Negativaufnahmen benutzt, die Positiv-Emulsion dient zur Herstellung der Positiv-Filmbänder. Der Hauptsache nach besteht die Emulsion aus Bromsilber-Gelatine. Man löst die Gelatine in einer bestimmten Menge Wasser, setzt dann Bromkalium hinzu und vermischt die flüssige Masse mit einer Lösung von Silbernitrat, um Bromsilber zu bilden. Nun läßt man die Emulsion erstarren und wäscht die löslichen Salze aus. Um die Lichtempfindlichkeit der Emulsion zu erhöhen, setzt man der wieder geschmolzenen Masse gewisse Stoffe zu und filtriert durch Flanell. Bei Anfertigung der Negativ-Emulsion fügt man, um die Emulsion in den Schatten recht transparent-arbeitend zu machen, etwas Jodkalium hinzu und versetzt sie zuletzt noch mit Ammoniak, welcher Zusatz ihre Empfindlichkeit erhöht. Die Positiv-Emulsion verlangt eine wenig vorgeschrittene Reifung, ihr Bromsilbergehalt ist geringer. Man fügt zum Bromkalium etwas Jodkalium hinzu und verwendet eine bei niedriger Temperatur gereifte saure Emulsion. b) Gießen der Emulsion auf die Unterlage. Die zum Gießen der Negativ- und Positiv-Emulsion dienenden Maschinen sind von den Vorrichtungen zur Vorbehandlung des Films nicht wesentlich verschieden. Nur bewegt sich hierbei das Zelluloid- oder Zelluloseazetat-Band weniger schnell. Eine Gießmaschine für breite Films emulsioniert in der Minute etwa 6 m Film, also in der Stunde 360 m, d. h. 5400 m eines 35 mm-Films. Eine Gießmaschine für 35 mm-Films emulsioniert 12 m in der Minute, also stündlich 720 m. Das Trocknen der emulsionierten Bänder erfolgt in großen Dunkelkammern, die gut ventiliert sind, auf zwei Arten: Auf Hängevorrichtungen oder auf Trommeln. Bei dem ersten Trockenverfahren wird der aus der Gießmaschine kommende Film mechanisch in langen vertikalen Hängen über an der Decke befindliche Rollen in der Trockenkammer aufgehängt und langsam durch dieselbe geführt. Diese Trockenweise gestattet, eine ziemliche Menge Filmlängen gleichzeitig der Trockenkammer zuzuführen. Beim Trocknen der Negativ-Films traten, infolge Reiben des Zelluloids oder Zelluloseazetats auf den Hängerollen öfter sehr lästige elektrische Ausstrahlungen, Funken etc. auf, die sich später auf den photographischen Negativen zeigen. Natürlich muß das Gießen der Emulsion und Trocknen der Films bei rotem Licht geschehen.

Zerschneiden und Prüfen des emulsionierten Films. Man zerschneidet die 60 oder 120 m langen emulsionierten Bänder in 15 Streifen von 34,9 mm Breite durch eine mit Kreismessern ausgestattete Vorrichtung. Jeder Streifen wird dann sofort seiner ganzen Länge nach untersucht auf äußere Fehlstellen und auf gleichmäßige Emulsionsdicke. Alle schadhaften Stellen werden entfernt bezw. ausgeschnitten, die guten Anteile mißt man mit einer Meßmaschine, wickelt sie auf, umhüllt die Rollen mit Zinnfolie, dann mit zwei Lagen schwarzen Papiers und bewahrt sie in Metallbüchsen auf. Jeder Film wird auch auf Zugfestigkeit geprüft. Die photographische Emulsion untersucht man vorher auf Lichtempfindlichkeit.

Wiederverwendung alter Films. Nur wenige Fabriken verwenden zurzeit gebrauchte Films wieder. Um die Emulsionsschicht von der Unterlage solcher alter Films abzulösen, behandelt man sie mit ganz schwachen Diastaselösungen, besonders mit aus Pankreassaft hergestellten Lösungen. Bei 37° Wärme lösen diese Diastasen sehr kräftig die Gelatine der Bromsilber-Emulsion auf. Man legt die alten Kinematographenfilms 1 bis 2 Tage lang in 37° warme Diastaselösung und bürstet unter Wasserzufluß alsdann die Films ab. Ein älteres und billigeres Verfahren zur Bearbeitung älterer Films besteht darin, dieselben mit einer schwachen Natriumhypochlorit-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu behandeln. Nach dem Abbürsten und Waschen mit Wasser erhält man die entemulsionierte Unterlage ohne Schädigung derselben wieder. Man kann die auf diese Weise von der Emulsion befreiten Unterlagen wohl wieder neu emulsionieren, jedoch ist durch den langen Gebrauch das Filmband, besonders auf der durch die Emulsion nicht geschützten Seite, ziemlich zerkratzt. Man versuchte zur Abhilfe dieses Fehlers die Filmbänder beiderseitig zu mattieren und dann die eine Seite wieder aufzupolieren mit Hilfe einer in Azeton laufenden Glaspoliermaschine. Doch erwies sich diese Art der Glättung der Filmbänder nicht als praktisch.

Dr. Wilhelm Traube, Darstellung von Zellulose-Lösungen. (D. P.-Anm. T. 16544 vom 5. VIII. 11, Zus. zu Anm. T. 15850.) Es werden solche Auflösungen von Kupferhydroxyd in aliphatischen Diaminen benutzt, welche überschüssiges Kupferhydroxyd enthalten. In der mit Kupfer gesättigten Kupferhydroxyd-Aethylendiaminlösung ist das Verhältnis von Kupfer zu Aethylendiamin, unabhängig von der Konzentration genau gleich 1 : 2. — In den Beispielen 1 (2) sind die Mengenverhältnisse zur Herstellung von homogenen Lösungen: Aethylendiamin 5 (7) in Wasser 100 (100), Kupferhydroxyd 4—5 (5—6) und Zellulose 5—6 (6—7) Teile.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12o. V. 9551. Verfahren zur Herstellung von haltbaren, viskosen Lösungen veresterter Zellulose. — Internationale Zelluloseester-Ges. m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. — 13. IX. 10.

8k. L. 31277. Verfahren zur Herstellung von Appreturen, Füllungen, Schlichten, Druck- und Auftragsschichten, Anstrichen, Ueberzügen jeder Art, Häuten (Films), Fäden, Klebstoffen, Kitten, Bindemitteln, elastischen und plastischen Massen. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 14. XI. 10.

12o. E. 14998. Verfahren zur Herstellung eines in reinem Chloroform unlöslichen Zelluloseazetats. — Dr. Arthur Eichengrün, Berlin. — 18. VIII. 09.

12o. F. 33741. Verfahren zur Darstellung von 1-Dimethylaminobuten-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 12. I. 12.

Erteilungen.

22g. 250421. Herstellung von Lösungen von Kollodiumwollen Chr. Maßmann in Hamburg. — 13. IV. 10.

Oesterreich.

Aufgebote.

8f. A. 750/12. Akt.-Ges. für chem. Industrie in Wien. Undurchlässig- bezw. Wasserdichtmachen von Stoffen (insbes. Geweben, Gespinsten, Strohgeflechten, Leder, Papier, Faserstoffen, durch Behandeln mit Härtungs- oder Fällungsmitteln (wie Formaldehyd, Gerbsäure) und sodann erst mit Leim (Gelatine) oder leimartigen Substanzen. — 14. II. 11.

8f. A. 9380/11. G. Gawlich in Breslau. — Verfahren zum Zusammenkleben von Faserstoffbahnen und zum Ueberziehen von Faserstoffen mit Klebstoffschichten unter Verwendung pulverförmiger Klebmittel durch Behandlung mit flüssigen Lösungsmitteln. — 13. XI. 11 (14. XI. 10).

8f. A. 8809/10. Dr. L. Lilienfeld in Wien. — Verfahren zum Appretieren, Füllen, Beschweren oder Schlichten von Geweben bezw. Gespinsten mit roher oder gereinigter Viskose für sich oder im Gemisch mit anderen Appretur- bezw. Schlichtmitteln oder mit weichmachenden Mitteln oder Füllstoffen oder Pigmenten oder Farbstoffen für sich oder im Gemisch untereinander, wobei man die Gewebe oder Gespinste mit einer Viskoselösung behandelt, deren Gehalt an Aetzalkalien zum mindesten so viel beträgt, als ihr Gehalt an Zellulose bezw. Hydrozellulose. — 12. XI. 10.

22d. A. 7597/09. K. Wagishauser in Mannheim. — Herstellung von als Ersatz von Stanniolkapseln dienenden dichten Flaschenkopfüberzügen, bei welchem die Flaschenköpfe in einen aus einer Nitrozelluloselösung mit einem Zusatz von Spiritus, Benzol, Rizinusöl, Metallbronze und Farbe hergestellten flüssigen Kaltlack eingetaucht und nachher getrocknet werden, wobei das Nitrozellulose-Lösungsmittel aus Chloräthyl und Methylalkohol besteht. — 8. X. 09.

23c. A. 5229/11. K. Engel in Hannover. — Herstellung von Rohtalg-Ersatz zu Schmierzwecken, indem Meeres-Schwämme oder deren Abfälle in der Hitze mit verflüssigter, beim Erkalten erstarrender Fettmasse durchtränkt werden. — 16. VI. 11.

29b. A. 9227/11. A. Wohl in Danzig. — Wiedergewinnung der flüchtigen Lösungsmittel von Zellulose-Estern durch Ueberleiten von Gasen. — 7. XI. 11 (12. XI. 10).

38d. A. 8413/11. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Holzkonservierung, indem man Holz mit wasserlöslichen Salzen solcher Verbindungen imprägniert, die einen komplex gebundenen Giftbestandteil, wie Quecksilber, Arsen oder Antimon, enthalten und die imprägnierten Hölzer zweckmäßig entweder zwecks Ausfällung der komplexen freien Säuren, Phenole usw. mit Säuren (wie z. B. Kohlensäure) behandelt oder zwecks Bildung unlöslicher Metallsalze mit Metallsalzlösungen tränkt. — 9. X. 11 (22. X. 10).

39b. A. 7740/07. Bakelite-Ges. m. b. H. in Berlin. — Bei Darstellung der Kondensationsprodukte arbeitet man mit mindestens der 1½ bis 2fachen Gewichtsmenge von 40% Formaldehyd, um die Bildung von färbenden Nebenprodukten zu verhindern. — 11. III. 11 (14. III. 10).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

mit Unterstützung von Dr. Paul **Alexander** (Berlin), Dr. L. H. **Baekeland** (Yonkers, N. Y.), Professor Dr. M. **Bamberger** (Wien), Francis J. G. **Beltzer** (Paris), Dr. Ludwig **Berend** (Wiesbaden), Dozent Dr. Ernst **Berl** (Tubize), Professor Max **Bottler** (Würzburg), Professor Dr. E. **Bronnert** (Dornach i. E.), Dr. Rudolf **Ditmar** (Graz), Dozent Dr. Karl **Dieterich** (Helfenberg-Dresden), Dr. Arthur **Eichengrün** (Berlin), Dr. H. **Fuchs** (Berlin), Dozent Reg.-Baumeister M. **Gerstmeyer** (Berlin), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. **Harries** (Kiel), Professor Dr. Alois **Herzog** (Sorau), Professor Dr. F. W. **Hinrichsen** (Berlin), Direktor Julius **Hübner** (Manchester), Chefchemiker H. **Jentgen** (Pawlowski-Possad), Professor Dr. A. **Junghahn** (Berlin), Regierungsrat Dr. O. **Kausch** (Berlin), Dr. A. **Klein** (Pest), Arthur D. **Little** (Boston, Mass.), Dr. Graf H. **Luxburg** (Stettin), Professor Dr. J. **Marcusson** (Berlin), Professor Dr. W. **Massot** (Krefeld), Dr. Carl **Piest** (Hanau), Professor Dr. Carl G. **Schwalbe** (Darmstadt), Professor Dr. Wilhelm **Suida** (Wien), Regierungsrat Dr. Karl **Süvern** (Berlin), Dr. W. **Vieweg** (Hanau), Geh. Reg.-Rat Professor Dr. H. **Wichelhaus** (Berlin), Edward C. **Worden** (Milburn, N.-J.) und anderen Sonderfachleuten herausgegeben von **Dr. Richard Escales** (München).

15. Septbr. 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | **2. Jahrgang Nr. 18**

Tabellarische Uebersicht der Patente und wichtigsten Veröffentlichungen betreffend die Kautschuksynthese und die Herstellung der hierzu erforderlichen Ausgangsstoffe.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Berlin.

1. Die Herstellung der zur Kautschuksynthese erforderlichen Ausgangsstoffe.

Als hauptsächlichste Ausgangsstoffe für die synthetische Kautschukherstellung kommen in Betracht:

a) Erythren (Divinyl, 1,3-Butadien): $CH_2 = CH - CH = CH_2$.

b) Isopren (2-Methyldivinyl, 2-Methyldivinyl-butadien): $CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$

c) Piperylen (1-Methyldivinyl, 1-Methyl-1,3-Butadien): $C(CH_3) = CH - CH = CH_2$

d) Diisopropenyl (2,3-Dimethyldivinyl, 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien) $CH_2 = C(CH_3) - C(CH_3) = CH_2$

e) α,α-Dimethylbutadien: $(CH_3)_2C = CH - CH = CH_2$

f) $\alpha\alpha$-$\delta\delta$-Tetramethylerythren: $(CH_3)_2C = CH - CH = C(CH_3)_2$

g) Phenylerythren:

$$CH_2\langle CH=C(-C(CH_3)=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_2\rangle \quad \text{(Ring: } CH,\ C - C(CH_3) = CH_2,\ CH_2,\ CH_2,\ CH_2,\ CH_2)$$

Erfinder bzw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Caventou Thiele	Annalen der Chemie 127 (1863) S. 93—97; 308 (1899) S. 339	Amylalkoholdämpfe werden durch glühende Porzellanrohre geleitet = Erythren (Butadien).
Berthelot	Ann. chim. [4] 9 (1867) S. 466	Leiten eines Gemisches von Azetylen und Aethylen durch glühende Rohre = Erythren (Butadien).
Ciamician und Managhi	Gazz. chim. 15 (1895) S. 485. Ber. d. D. Chem. Ges. 18 (1885) S. 2080.	Methylpyrrolidin: $CH_2—CH_2$, CH_2 CH_2, N, CH_3 wird erschöpfend methyliert = Erythren (Butadien).
Willstädter und v. Schmaedel	Ber. d. D. Chem. Ges. 38 (1905) S. 1992.	Cyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd: $CH_2 — CH \cdot N(CH_3)_3 — OH$, $CH_2 — CH_2$ wird erschöpfend methyliert = Erythren (Butadien).
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 241895 (12. III. 10), französ. Patent Nr. 425967, schweizer. Patent Nr. 54324, britisches Patent Nr. 27555/1910.	Cyklohexanol oder seine Homologen werden bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung fördernden Stoffen auf über 500° erhitzt = Erythren und seine Homologen.
„	Französ. Patent Nr. 437387.	Man läßt Petroleumdämpfe, Petroleumfraktionen oder Petroleumrückstände mit heißen Kontaktflächen in Berührung kommen = Erythren.
„	Schweizer. Patent Nr. 51276, amerikan. Patent Nr. 1005217.	Tetramethylenhexamethyldiammoniumhydroxyd wird erhitzt = Divinyl.
„	Dittmar. Die Synthese des Kautschuks 1912 S. 50.	Phenol wird zu Adipinsäure reduziert, diese amidiert und das Amin in Butadien übergeführt.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 248738 (16. IV. 11), britisches Patent Nr. 448/1912.	Cyklohexan, seine Homologen und Derivate mit Ausnahme des Cyklohexanols und seine Homologen zersetzt man in Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung fördernden Mitteln mit Hilfe heißer Kontaktkörper oder heißer Flächen und scheidet aus den so erhaltenen Gasgemischen das Erythren ab.
Harries	Dittmar, Die Synthese des Kautschuks 1912 S. 50.	Methyläthyketon wird mit Natrium zu sek. Butylalkohol reduziert, dieser gibt mit P_2O_5 erhitzt Butylen, das mit Brom behandelt in Butylendibromid übergeht. Letzteres gibt nach dem Natronkalkverfahren Butadien (Erythren).
Tilden	Chem. News 46 (1882) S. 129; Journ. of the Chem. Soc. 45 (1884), S. 910.	Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch rotglühende Eisenrohre = Isopren.
Ipatiew, Wl.	Journ. f. prakt. Chem. [2] 55 (1897) S. 4.	Behandeln von α-Dimethyltrimethylendibromid mit alkohol. Kali = Isopren.
Euler	Ber. d. D. Chem. Ges. 30 (1897) S. 1989; Journ. f. prakt. Chem. (2) 57 (1898) S. 131.	Erschöpfende Methylierung des β-Methylpyrrolidins = Isopren.
Blaise und Courtot	Bull. de la soc. chim. 35 (1906), S. 993.	Destillation der α-α-Dimethyl-β-brom-γ-buttersäure u. Erhitzen des dabei gebildeten α-α-Dimethyl-β-brom-γ-butyrolactons = Isopren.
Blum, J.	Französ. Patent Nr. 395027, britisches Patent Nr. 28450/1908.	Torf oder dergl. wird mit Wasser bei einer Temperatur von 60° C. der Fermentation unterworfen = Isopren enthaltende Masse.
Black, E. in London und Morton G. A. in Liverpool.	Britisches Patent Nr. 27397/1909.	Durch Destillation von nichtverseifbaren Harzen wird Isopren gewonnen.
Woltereck, H. Ch. in London	Französ. Patent Nr. 423112, britisches Patent Nr. 27908/1909, W. 36133 II/120.	Terpentinöldämpfe werden evt. im Gemisch mit inerten Gasen bei 550—600° C. mit erhitztem Eisen in Berührung gebracht = Isopren.
Wallace, R. W. in London	Britisches Patent Nr. 19701/1909.	Die Destillationsgase von Substanzen der Terpengruppe werden mit Hilfe eines Lösungsmittels (Essigsäure oder eine andere Flüssigkeit) ihres Isoprengehaltes beraubt und das Isopren wird aus dem Lösungsmittel gewonnen.
Wassmer, E. in Lausanne	Britisches Patent Nr. 26936/1909.	Naphthadampf wird mit Hilfe eines elektrischen Leiters auf 800 bis 1000° C. erhitzt = Isopren.
Austerweil, G. in Neuilly bei Paris	D. R.-Patent Nr. 245180 (2. VIII. 10)	Halogensubstituierte Vinylkohlenwasserstoffe werden eventuell im Gemisch mit einem anderen Vinylkohlenwasserstoff m. Magnesium behandelt = Isopren (Butadien).
Silberrad, O. Dr., in Buckhurst Hill (Engl.)	D. R.-Patent Nr. 240074 (6. XII. 10/18. II. 10), französ. Patent Nr. 426007, amerik. Pat. Nr. 1022338, österr. Patent Nr. 51924, britisches Patent Nr. 4001/1910.	Terpentinöldampf unter vermindertem Druck der Einwirkung von Hitze (450—750° C.) ausgesetzt = Isopren.
Staudinger, H. und Klever, H.	Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 44 (1911) S. 2212.	Erhitzen verdünnter Limonenbezw. Dipentendämpfe auf hohe Temperaturen (glühende Platinspirale) = fast reines Isopren.
Heinemann	H 44823, IV/12o, britisches Patent Nr. 21772/1907.	Azetylen bezw. Aethylen werden mittels erhitzten Rohres in Divinyl und letzteres auf irgend einem Wege in Isopren übergeführt.
Heinemann	Oesterreich. Patent Nr. 44767, schweizer. Patent Nr. 45641.	Eine Mischung von Azetylen, Aethylen und Methylchlorid oder anderen methylierenden Verbindungen wird direkt zu Isopren kondensiert.
„	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar, 1912, S. 43, schweizer. Patent Nr. 50075.	Stärke, Zucker, Sägespäne in Lävulinsäure übergeführt, diese gibt mit Phosgen behandelt, Methylthiophen, dessen mit Wasserstoff gemischte Dämpfe beim Ueberleiten über Kupfer Isopren ergeben.
„	Britisches Patent Nr. 14040/1910, französ. Patent Nr. 430657.	Erhitzen von Terpentinöl über 500° in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer oder Silber = Isopren.
Matthews und Strange	Britisches Patent Nr. 29566/1909.	Azeton wird mit Aethylen kondensiert = Isopren.
„	Britisches Patent Nr. 4189/1910.	Isopentan wird in ein Dihalogenderivat übergeführt und dann 2 Moleküle Halogenwasserstoffsäure daraus abgeschieden = Isopren.
„	Britisches Patent Nr. 4620/1910.	Harz oder Kolophonium wird sehr hoch erhitzt und dann fraktioniert destilliert = Isopren.
„	Britisches Patent Nr. 4572/1911.	Isopentanhalogenide werden mit Chlor oder Brom in Gegenwart von Amylalkohol behandelt und der Halogenwasserstoff alsdann abgeschieden = Isopren.
Perkin, W. H., Matthews, F. E. und Strange, E. H.	Britisches Patent Nr. 5931/1910.	Azeton oder ein anderes Keton wird im Gemisch mit einem α-Halogenfettsäureester in $CH_3 \cdot CBr \cdot CBr \cdot (CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ und dieses mit alkohol. Alkali in Isopren übergeführt.
„	Französ. Patent Nr. 427286, amerikan. Patent Nr. 991453.	Amylalkohol wird entwässert und das gebildete Amylen durch Erhitzen zweier Wasserstoffatome beraubt = Isopren.
Harries, C. in Kiel	D. R.-Patent Nr. 243075 (3. VIII. 10)	Dihalogenide oder Halogenhydrine des Isopentans der allgemeinen Formel: $C_5H_{10}Hlg_2$ bzw. $C_5H_{10}Hlg(OH)$ mit Ausnahme des Chlordimethylaethylcarbinols werden mit basischen Oxyden oder Hydroxyden auf über 200° erhitzt = Isopren.
„	D. R.-Patent Nr. 243076 (5. XI. 10)	Vom Isopentan abgeleitete Halogenhydrine oder Dihalogenide werden dampfförmig über Carbonate oder Salze organischer Säuren bei höheren Temperaturen oder gleichzeitig mit Kohlendioxyd oder organischen Säuren über basische Oxyde oder Hydroxyde geleitet = Isopren.
„	Deutsche Patentanmeldungen H 51405 IV/120, H 52550 IV/120.	Auftropfenlassen von Amylendibromid auf mit Kohlensäure abgesättigtem Natronkalk bei 600° = Isopren.
„	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar, 1912, S. 44.	Alkohol wird über Essigsäure, Azeton, tertiären Amylalkohol in Trimethylaethylen und dieses in Isopren übergeführt.
„	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar, 1912, S. 47.	Die Isopentanfraktion des Petroleums wird katalytisch oxydiert = Isopren.
Harries, C. und Gottlob, O. K.	Annalen d. Chemie 383 (1911) S. 228, britisches Patent Nr. 18431/1911, D. R.-Patent Nr. 249947.	Zersetzen von Terpenen mittels glühender Metallspiralen (Platindrähte) und Rektifikation des so gebildeten Isoprens. (Isoprenlampe.)

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Harries und Neresheimer, K.	Inaug.-Diss. Kiel 1911.	Reduktion des Brenzweinsäurediäthylesters mittels Natriums zu β-Methyltetramethylenglykol, Bromieren dieses Produktes, Erhitzen des letzteren mit alkohol. Lösung von Trimethylamin, Entbromung des erhaltenen hexamethylierten Bromproduktes und Destillation der bromfreien, hydroxylierten Verbindung = Isopren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Deutsche Pat.-Anm. F 29515 IV/120 Schweiz. Patent Nr. 54605 Zusatz zu Patent Nr. 54324.	Man läßt Methyl-1-Cyklohexanol in ein (mit Tonerde oder dgl.) gefülltes auf 600° erhitztes Eisenrohr eintropfen = Isopren.
"	Schweizer. Patent Nr. 54604, Zusatz zu Patent Nr. 54324.	Oxymethylcyclohexan wird event. unter Zusatz eines die Zersetzung befördernden Mittels auf Temperaturen über 500° C. erhitzt = Isopren.
"	D. R.-Patent Nr. 231806 (9. IV. 09), französ. Patent Nr. 414382, österr. Pat. 48351, brit. Patent Nr. 8100/1910.	Die durch erschöpfende Alkylierung von mehrsäurigen Basen erhältlichen Salze werden in quaternäre Ammoniumbasen übergeführt und diese erhitzt = Isopren (Divinyl).
"	D. R.-Patent Nr. 246241 (22. III. 10), britisches Patent Nr. 975/1911, amerikan. Patent Nr. 1026691 und 1026692.	Isopropenylmethylkarbinol wird durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (Na_2SO_4, $ZnCl_2$, Mineralsäuren usw.) oder die entsprechenden Halogenverbindungen durch Einwirkung halogenabspaltender Mittel (Chinolin, alkohol. Alkali) in Isopren übergeführt.
"	Schweizer. Patent Nr. 51275.	β-Methyltetramethylenhexamethyldiammoniumhydroxyd wird erhitzt = Isopren.
"	D. R.-Patent Nr. 247144 (21. I. 11), französ. Patent Nr. 438782.	Ueberführung der aus α-β-Dimethyltrimethylenimin oder anders erhaltenen quaternären Ammoniumhalogenide bezw. Ammoniumhydroxyde nach dem Abbauverfahren von A. W. Hofmann in α-β-Dimethylallyldimethylanin und α-Methylallyldimethylanin, das in gleicher Weise abgebaut Isopren und Erythren ergibt.
"	D. R.-Patent Nr. 247145 (2. II. 11), französ. Patent Nr. 439381.	Die Oxybasen der Formel: $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}N{<}^{CH_3}_{CH_3}$ werden in quaternäre Ammoniumchloride und diese in die Halogenammoniumhalogenide übergeführt, die über Aetzkali oder Erdalkali destilliert Isopren und Erythren ergeben.
"	D. R.-Patent Nr. 247271 (2. II. 11), französ. Patent Nr. 439416.	Halogenammoniumhalogenide der Formeln: $CH_3-CH(N(CH_3)_3X)-CH(CH_3)-CH$ und $CH_3\cdot CH(N(CH_3)_3X)-C(=CH)\cdot CH_3$ wurden durch Destillation mit Alkalien oder Erdalkalien in Isopren und Erythren übergeführt.
Hofmann, F. und Coutelle, K.	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar, 1912, S. 39.	Reduktion des p-Kresols und Aufspaltung zu β-Methyladipinsäure, die nach Ueberführung in β-Methyltetramethylendiamin und erschöpfender Methylierung in Isopren übergeht.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Französ. Patent Nr. 425885, britisches Patent Nr. 1701/1911.	Terpenkohlenwasserstoffe im Gemisch mit inerten Gasen oder im Vakuum auf hohe Temperatur erhitzt = Isopren.
	Franz. Zusatzpatent Nr. 14542 zu Patent Nr. 425885.	Dipentene (Limonen, Carven) werden dem Verfahren des Hauptpatentes unterworfen = Isopren.
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering in Berlin.	C 19598 IV/120	Dihalogenbutane (2, 3) werden mit halogenabspaltenden Basen bei Abwesenheit von Alkohol behandelt = Isopren (Butadien).
"	C 20458 IV/120	Rohisopren wird mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt, die erhaltenen Produkte werden durch fraktionierte Destillation getrennt und die Dihalogenverbindungen des Isoprens werden in Isopren (rein) übergeführt.
"	Französ. Patent Nr. 438789.	Nopinen wird auf 500—520° C. erhitzt = Isopren.
Couturier	Ann. Chim. (6) 26 (1892) S. 485.	Pinakon wird mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt = β-γ-Dimethylbutadien.
Kondakow	Journ. f. prakt. Chem. 62 (1900), S. 169.	In gekühltes Pinakon leitet man Chlorwasserstoff ein, es resultiert Pinakondichlorid, das beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 150° C. mit alkohol. Kalium β,γ-Dimethylbutadien liefert.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 235311 (12. II. 10), französ. Patent Nr. 417275, schweiz. Patent Nr. 52112 u. Nr. 52500, brit. Pat. Nr. 14094/1910.	Pinakon oder Pinakolin wird mit kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthaltenden, wasserabspaltenden katalytischen Substanzen (Tonerdestückchen) erhitzt = 2,3-Dimethylbutadien (1,3).
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 249030 (31. V. 10), Zusatz zu Patent Nr. 235311, franz. Pat. Nr. 425582.	Pinakon wird mit Hilfe eines sauren Salzes von Di- oder Polysulfosäuren in 2,3-Dimethylbutadien (1,3) übergeführt.
"	D. R.-Patent Nr. 246660 (18. II. 10), Zusatz zum Patent Nr. 235311, franz. Patent Nr. 425582, schweizer. Patent Nr. 54323, amerikan. Patent Nr. 1002400, britisches Patent Nr. 13677/1910.	Pinakon wird mit Hilfe eines sauren Salzes der Schwefelsäure in 2,3-Dimethylbutadien (1,3) [β-γ-Dimethylerythren].
"	D. R.-Patent Nr. 250086 (29. VII. 11) Zusatz zu Patent 235311.	Pinakon wird mit sauer reagierenden, neutralen Sulfaten (Alaun, Eisenalaun, Chromalaun, Kupfersulfat, Aluminiumsulfat usw.) auf 140° C. erhitzt = 2,3-Dimethylbutadien (1,3).
Harries	Annalen der Chem. 383 (1911).	Beim Destillieren des Monohydrochlorids des Pinakons über mit Kohlensäure gesättigtem Kalk erhält man β-γ-Dimethylbutadien (Schmelzpunkt 71° C.)
Klages	Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35 (1902), S. 2650.	Benzylidenaceton wird mit Schwefelsäure zersetzt = α-Phenyl-γ-Methylbutadien: $C_6H_5-CH=CH-C(CH_3)_2-OH = H_2O + CH(C_6H_5)=CH-C(CH_3)=CH_2$



Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 248738 (16. IV. 11), britisches Patent Nr. 448/1912.	Cyklohexan, seine Homologen und Derivate mit Ausnahme des Cyklohexanols und seine Homologen zersetzt man in Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung fördernden Mitteln mit Hilfe heißer Kontaktkörper oder heißer Flächen und scheidet aus den so erhaltenen Gasgemischen das Erythren ab.
Harries	Dittmar, Die Synthese des Kautschuks 1912 S. 50.	Methyläthyketon wird mit Natrium zu sek. Butylalkohol reduziert, dieser gibt mit P_2O_5 erhitzt Butylen, das mit Brom behandelt in Butylendibromid übergeht. Letzteres gibt nach dem Natronkalkverfahren Butadien (Erythren).
Tilden	Chem. News 46 (1882) S. 129; Journ. of the Chem. Soc. 45 (1884), S. 910.	Durchleiten von Terpentinöldämpfen durch rotglühende Eisenrohre = Isopren.
Ipatiew, Wl.	Journ. f. prakt. Chem. [2] 55 (1897) S. 4.	Behandeln von α-Dimethyltrimethylendibromid mit alkohol. Kali = Isopren.
Euler	Ber. d. D. Chem. Ges. 30 (1897) S. 1989; Journ. f. prakt. Chem. (2) 57 (1898) S. 131.	Erschöpfende Methylierung des β-Methylpyrrolidins = Isopren.
Blaise und Courtot	Bull. de la soc. chim. 35 (1906), S. 993.	Destillation der α-α-Dimethyl-β-brom-γ-buttersäure u. Erhitzen des dabei gebildeten α-α-Dimethyl-β-brom-γ-butyrolactons = Isopren.
Blum, J.	Französ. Patent Nr. 395027, britisches Patent Nr. 28450/1908.	Torf oder dergl. wird mit Wasser bei einer Temperatur von 60° C. der Fermentation unterworfen = Isopren enthaltende Masse.
Black, E. in London und Morton G. A. in Liverpool.	Britisches Patent Nr. 27397/1909.	Durch Destillation von nichtverseifbaren Harzen wird Isopren gewonnen.
Woltereck, H. Ch. in London	Französ. Patent Nr. 423112, britisches Patent Nr. 27908/1909, W. 36133 II/120.	Terpentinöldämpfe werden evt. im Gemisch mit inerten Gasen bei 550—600° C. mit erhitztem Eisen in Berührung gebracht = Isopren.
Wallace, R. W. in London	Britisches Patent Nr. 19701/1909.	Die Destillationsgase von Substanzen der Terpengruppe werden mit Hilfe eines Lösungsmittels (Essigsäure oder eine andere Flüssigkeit) ihres Isoprengehaltes beraubt und das Isopren wird aus dem Lösungsmittel gewonnen.
Wassmer, E. in Lausanne	Britisches Patent Nr. 26936/1909.	Naphthadampf wird mit Hilfe eines elektrischen Leiters auf 800 bis 1000° C. erhitzt = Isopren.
Austerweil, G. in Neuilly bei Paris	D. R.-Patent Nr. 245180 (2. VIII. 10)	Halogensubstituierte Vinylkohlenwasserstoffe werden eventuell im Gemisch mit einem anderen Vinylkohlenwasserstoff m. Magnesium behandelt = Isopren (Butadien).
Silberrad, O. Dr., in Buckhurst Hill (Engl.)	D. R.-Patent Nr. 240074 (6. XII. 10/18. II. 10), französ. Patent Nr. 426007, amerik. Pat. Nr. 1022338, österr. Patent Nr. 51924, britisches Patent Nr. 4001/1910.	Terpentinöldampf unter vermindertem Druck der Einwirkung von Hitze (450—750° C.) ausgesetzt = Isopren.
Staudinger, H. und Klever, H.	Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 44 (1911) S. 2212.	Erhitzen verdünnter Limonen- bezw. Dipentendämpfe auf hohe Temperaturen (glühende Platinspirale) = fast reines Isopren.
Heinemann	H 44823, IV/12o, britisches Patent Nr. 21772/1907.	Azetylen bezw. Aethylen werden mittels erhitzten Rohres in Divinyl und letzteres auf irgend einem Wege in Isopren übergeführt.
Heinemann	Oesterreich. Patent Nr. 44767, schweizer. Patent Nr. 45641.	Eine Mischung von Azetylen, Aethylen und Methylchlorid oder anderen methylierenden Verbindungen wird direkt zu Isopren kondensiert.
„	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar, 1912, S. 43, schweizer. Patent Nr. 50075.	Stärke, Zucker, Sägespäne in Lävulinsäure übergeführt, diese gibt mit Phosgen behandelt, Methylthiophen, dessen mit Wasserstoff gemischte Dämpfe beim Ueberleiten über Kupfer Isopren ergeben.
„	Britisches Patent Nr. 14040/1910, französ. Patent Nr. 430657.	Erhitzen von Terpentinöl über 500° in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer oder Silber = Isopren.
Matthews und Strange	Britisches Patent Nr. 29566/1909.	Azeton wird mit Aethylen kondensiert = Isopren.
„	Britisches Patent Nr. 4189/1910.	Isopentan wird in ein Dihalogenderivat übergeführt und dann 2 Moleküle Halogenwasserstoffsäure daraus abgeschieden = Isopren.
„	Britisches Patent Nr. 4620/1910.	Harz oder Kolophonium wird sehr hoch erhitzt und dann fraktioniert destilliert = Isopren.
„	Britisches Patent Nr. 4572/1911.	Isopentanhalogenide werden mit Chlor oder Brom in Gegenwart von Amylalkohol behandelt und der Halogenwasserstoff alsdann abgeschieden = Isopren.
Perkin, W. H., Matthews, F. E. und Strange, E. H.	Britisches Patent Nr. 5931/1910.	Azeton oder ein anderes Keton wird im Gemisch mit einem α-Halogenfettsäureester in $CH_3 \cdot CBr \cdot CBr \cdot (CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ und dieses mit alkohol. Alkali in Isopren übergeführt.
„	Französ. Patent Nr. 427286, amerikan. Patent Nr. 991453.	Amylalkohol wird entwässert und das gebildete Amylen durch Erhitzen zweier Wasserstoffatome beraubt = Isopren.
Harries, C. in Kiel	D. R.-Patent Nr. 243075 (3. VIII. 10)	Dihalogenide oder Halogenhydrine des Isopentans der allgemeinen Formel: $C_5H_{10}Hlg_2$ bzw. C_5H_{10} Hlg (OH) mit Ausnahme des Chlordimethylaethylcarbinols werden mit basischen Oxyden oder Hydroxyden auf über 200° erhitzt = Isopren.
„	D. R.-Patent Nr. 243076 (5. XI. 10)	Vom Isopentan abgeleitete Halogenhydrine oder Dihalogenide werden dampfförmig über Carbonate oder Salze organischer Säuren bei höheren Temperaturen oder gleichzeitig mit Kohlendioxyd oder organischen Säuren über basische Oxyde oder Hydroxyde geleitet = Isopren.
„	Deutsche Patentanmeldungen H 51405 IV/120, H 52550 IV/120.	Auftropfenlassen von Amylendibromid auf mit Kohlensäure abgesättigtem Natronkalk bei 600° = Isopren.
„	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar, 1912, S. 44.	Alkohol wird über Essigsäure, Azeton, tertiären Amylalkohol in Trimethylaethylen und dieses in Isopren übergeführt.
„	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar, 1912, S. 47.	Die Isopentanfraktion des Petroleums wird katalytisch oxydiert = Isopren.
Harries, C. und Gottlob, O. K.	Annalen d. Chemie 383 (1911) S. 228, britisches Patent Nr. 18431/1911, D. R.-Patent Nr. 249947.	Zersetzen von Terpenen mittels glühender Metallspiralen (Platindrähte) und Rektifikation des so gebildeten Isoprens. (Isoprenlampe.)



Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Harries und Neresheimer, K.	Inaug.-Diss. Kiel 1911.	Reduktion des Brenzweinsäurediäthylesters mittels Natriums zu β-Methyltetramethylenglykol, Bromieren dieses Produktes, Erhitzen des letzteren mit alkohol. Lösung von Trimethylamin, Entbromung des erhaltenen hexamethylierten Bromproduktes und Destillation der bromfreien, hydroxylierten Verbindung = Isopren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	Deutsche Pat.-Anm. F 29515 IV/120 Schweiz. Patent Nr. 54605 Zusatz zu Patent Nr. 54324.	Man läßt Methyl-1-Cyklohexanol in ein (mit Tonerde oder dgl) gefülltes auf 600° erhitztes Eisenrohr eintropfen = Isopren.
„	Schweizer. Patent Nr. 54604, Zusatz zu Patent Nr. 54324.	Oxymethylcyclohexan wird event. unter Zusatz eines die Zersetzung befördernden Mittels auf Temperaturen über 500° C. erhitzt = Isopren.
„	D. R.-Patent Nr. 231806 (9. IV. 09), französ. Patent Nr. 414382, österr. Pat. 48351, brit. Patent Nr. 8100/1910.	Die durch erschöpfende Alkylierung von mehrsäurigen Basen erhältlichen Salze werden in quaternäre Ammoniumbasen übergeführt und diese erhitzt = Isopren (Divinyl).
„	D. R.-Patent Nr. 246241 (22. III. 10), britisches Patent Nr. 975/1911, amerikan. Patent Nr. 1026691 und 1026692.	Isopropenylmethylkarbinol wird durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (Na_2SO_4, $ZnCl_2$, Mineralsäuren usw.) oder die entsprechenden Halogenverbindungen durch Einwirkung halogenabspaltender Mittel (Chinolin, alkohol. Alkali) in Isopren übergeführt.
„	Schweizer. Patent Nr. 51275.	β-Methyltetramethylenhexamethyldiammoniumhydroxyd wird erhitzt = Isopren.
„	D. R.-Patent Nr. 247144 (21. I. 11), französ. Patent Nr. 438782.	Ueberführung der aus α-β-Dimethyltrimethylenimin oder anders erhaltenen quaternären Ammoniumhalogenide bezw. Ammoniumhydroxyde nach dem Abbauverfahren von A. W. Hofmann in α-β-Dimethylallyldimethylanin und α-Methylallyldimethylanin, das in gleicher Weise abgebaut Isopren und Erythren ergibt.
„	D. R.-Patent Nr. 247145 (2. II. 11), französ. Patent Nr. 439381.	Die Oxybasen der Formel: $CH_3-CH(OH)-CH(CH_3)-CH_2-N<^{CH_3}_{CH_3}$ werden in quaternäre Ammoniumchloride und diese in die Halogenammoniumhalogenide übergeführt, die über Aetzkali oder Erdalkali destilliert Isopren und Erythren ergeben.
„	D. R.-Patent Nr. 247271 (2. II. 11), französ. Patent Nr. 439416.	Halogenammoniumhalogenide der Formeln: $CH_3-CH(N(CH_3)_3X)-CH(CH_3)-CH$ und $CH_3\cdot CH(N(CH_3)_3X)-C(CH)\cdot CH_2$ wurden durch Destillation mit Alkalien oder Erdalkalien in Isopren und Erythren übergeführt.
Hofmann, F. und Coutelle, K.	Die Synthese des Kautschuks, von R. Dittmar, 1912, S. 39.	Reduktion des p-Kresols und Aufspaltung zu β-Methyladipinsäure, die nach Ueberführung in β-Methyltetramethylendiamin und erschöpfender Methylierung in Isopren übergeht.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Französ. Patent Nr. 425885, britisches Patent Nr. 1701/1911.	Terpenkohlenwasserstoffe im Gemisch mit inerten Gasen oder im Vakuum auf hohe Temperatur erhitzt = Isopren.
	Franz. Zusatzpatent Nr. 14542 zu Patent Nr. 425885.	Dipentene (Limonen, Carven) werden dem Verfahren des Hauptpatentes unterworfen = Isopren.
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering in Berlin.	C 19598 IV/120	Dihalogenbutane (2, 3) werden mit halogenabspaltenden Basen bei Abwesenheit von Alkohol behandelt = Isopren (Butadien).
„	C 20458 IV/120	Rohisopren wird mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt, die erhaltenen Produkte werden durch fraktionierte Destillation getrennt und die Dihalogenverbindungen des Isoprens werden in Isopren (rein) übergeführt.
„	Französ. Patent Nr. 438789.	Nopinen wird auf 500—520° C. erhitzt = Isopren.
Couturier	Ann. Chim. (6) 26 (1892) S. 485.	Pinakon wird mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt = β-γ-Dimethylbutadien.
Kondakow	Journ. f. prakt. Chem. 62 (1900), S. 169.	In gekühltes Pinakon leitet man Chlorwasserstoff ein, es resultiert Pinakondichlorid, das beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 150° C. mit alkohol. Kalium β.γ-Dimethylbutadien liefert.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	D. R.-Patent Nr. 235311 (12. II. 10), französ. Patent Nr. 417275, schweiz. Patent Nr. 52112 u. Nr. 52500, brit. Pat. Nr. 14094/1910.	Pinakon oder Pinakolin wird mit kein oder nur wenig hydratisch gebundenes Wasser enthaltenden, wasserabspaltenden katalytischen Substanzen (Tonerdestückchen) erhitzt = 2,3-Dimethylbutadien (1,3).
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.	D. R.-Patent Nr. 249030 (31. V. 10), Zusatz zu Patent Nr. 235311, franz. Pat. Nr. 425582.	Pinakon wird mit Hilfe eines sauren Salzes von Di- oder Polysulfosäuren in 2,3-Dimethylbutadien (1,3) übergeführt.
„	D. R.-Patent Nr. 246660 (18. II. 10), Zusatz zum Patent Nr. 235311, franz. Patent Nr. 425582, schweizer. Patent Nr. 54323, amerikan. Patent Nr. 1002400, britisches Patent Nr. 13677/1910.	Pinakon wird mit Hilfe eines sauren Salzes der Schwefelsäure in 2,3-Dimethylbutadien (1,3) [β-γ-Dimethylerythren].
„	D. R.-Patent Nr. 250086 (29. VII. 11) Zusatz zu Patent 235311.	Pinakon wird mit sauer reagierenden, neutralen Sulfaten (Alaun, Eisenalaun, Chromalaun, Kupfersulfat, Aluminiumsulfat usw.) auf 140° C. erhitzt = 2,3-Dimethylbutadien (1.3).
Harries	Annalen der Chem. 383 (1911).	Beim Destillieren des Monohydrochlorids des Pinakons über mit Kohlensäure gesättigtem Kalk erhält man β-γ-Dimethylbutadien (Schmelzpunkt 71° C.)
Klages	Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35 (1902), S. 2650.	Benzylidenaceton wird mit Schwefelsäure zersetzt = α-Phenyl-γ-Methylbutadien: $C_6H_5-CH=CH-C(CH_3)_2-OH = H_2O + CH(C_6H_5)=CH-C(CH_3)=CH_2$



Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Couturier	Comptes rendus 140, S. 721 und Bull. Soc. Chim. Paris 33 (1905), S. 454.	Anwendung eines Azetonüberschusses bei vorstehendem Verfahren = Pinakon.
Hollmann	Rec. trav. chim. Pays-Bas 25 (1906), S. 1906.	Azeton-Sublimatlösung wird mit Magnesium zusammengebracht und die entstandene Organo-Magnesium-Verbindung mit Wasser zersetzt = Pinakon.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	B 62679 IV/120	Pinakon wird aus Azeton und Natrium in Gegenwart von mit dem Metall nicht reagierenden Verdünnungsmitteln erhalten.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	Schweizer. Patent Nr. 54686.	Magnesium wird mit einer Sublimat-Azetonlösung versetzt, alsdann Azeton und erhebliche Mengen Benzol zugegeben, dann wird die Masse mit Wasser zersetzt = Pinakon.
„	Britisches Patent Nr. 19088/1909.	Ketonalkohole werden mit wasserentziehenden Mitteln behandelt = Methylen-Ketone.
„	Schweizer. Patent Nr. 49759.	Ketobutanol wird mit einem wasserentziehenden Mittel behandelt — Methylenazeton.
„	Schweizer. Patent Nr. 50160, Zusatzpatent zu Patent Nr. 49759.	Methylketobutanol wird mit einem wasserentziehenden Mittel behandelt = Methylenmethyl-Keton.
„	Französ. Patent Nr. 419589, österr. Patent Nr. 49737, britisches Patent Nr. 7057/1910.	Man erhitzt Methylenketone, läßt sie eine gewisse Zeit (1 bis 2 Monat) stehen und behandelt das dann entstandene Oktadionol oder seine Homologen mit wasserentziehenden Mitteln = Oktendione und seine Homologen.
Blum J.	Britisches Patent Nr. 28450/1908.	Pflanzenwachshaltiger Torf wird bei Luftabschluß und 140 bis 160° F. der Einwirkung eines aus noch unfertigem Kautschuk herrührenden Ferments oder eines Fermentes, das mit demjenigen identisch ist, welches geeignet ist, die höheren Alkohole der Olefinreihe hervorzubringen und eines Reduktionsmittels ausgesetzt = Kohlenwasserstoff der Formel $C_{30}H_{52}$.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 233519 (22. III. 10).	Ammoniumhydroxyde der Formel: $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(R) \cdot CH_3 \; N(OH)(CH_3)_3$ werden durch Erhitzen gespalten = Olefinalkohole der Formel: $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(R) : CH_2$.
„	D. R.-Patent Nr. 241424 (9. X. 10).	Glykole von Typus: $-C(OH)-C=C-C(OH)-$ werden mit wasserentziehenden Mitteln (Kaliumbisulfat, wasserfreie Oxalsäure behandelt = Kohlenwasserstoffe des Typus: $C=C-C=C-C=C$
„	D. R.-Patent Nr. 242612 (3. VI. 10).	β-Azetylakrylsäure und β-Alkylazetylakrylsäuren der Formel: $CH_3 \cdot CO \cdot C(R) : CH \cdot CO_2H$ werden für sich oder mit Wasser auf höhere Temperatur (80 bis 200°) erhitzt = Methylenazeton und seine Homologen der Formel: $CH_2 \cdot CO \cdot C \cdot CH_2$ (mit R am C)
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 241897 (11. I. 11).	Adipinsäurediamid und β-Alkyladipinsäurediamide werden erhalten, wenn man die freien Säuren oder ihre Ammoniumsalze im Ammoniakstrom erwärmt.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	B 59862 IV/120	Auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen läßt man schweflige Säure einwirken = Schwefligsäureverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe.
„	Französ. Patent Nr. 434586.	Man behandelt dihalogenierte Paraffine oder monohalogenierte Alkylene oder halogenierte Alkohole mit katalytischen oder halogenwasserstoffentziehenden Stoffen bei erhöhter Temperatur = Diolefine.
„	Amerikan. Patent Nr. 1026419.	Monohalogenierte Alkylene [z. B. 3-Brom-2-Methylbuten (2)] werden mit einer halogenwasserstoffabspaltenden, festen Substanz (Kalk) erhitzt = Diolefine (Isopren).
Perkin, Matthews und Strange	Britisches Patent Nr. 9722/1911.	Olefinkohlenwasserstoffe der Formel: $>C=C-C(H)-C(H)-$ werden zwecks Abscheidung zweier Wasserstoffatome erhitzt = Körper folgende Struktur: $>C=C-C=C$
„	Britisches Patent Nr. 6903/1912, französ. Patent Nr. 429225.	Dihalogenierte Paraffine werden zweier Moleküle von Halogenwasserstoff beraubt = Kohlenwasserstoffe mit 2 Aethylengruppen.
Rosenmund, K. W. in Berlin	D. R.-Patent Nr. 247817 (29. XII. 10).	Azidilierte Oxybenzaldehyde läßt man in Gegenwart von alkalischen Kondensationsmitteln auf Nitromethan einwirken = Nitrostyrol- und Akylnitroaethanolderivate.
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering in Berlin	Französ. Patent Nr. 441278.	Isopentan wird chloriert — (Monoprodukt hergestellt), hierauf erhitzt man das aus dem ersten Produkt erhaltene Destillat mit Alkaliazetatalkohollösung auf 180° und alsdann den unlöslichen Teil in einer konzentrierten Kochsalzlösung. Die eine der beiden dabei erhaltenen Fraktionen (36—38°) stellt Trimethylaethylen dar.

2. Die synthetische Kautschukherstellung.

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Bouchardat, M. G.	Comptes rendus 80 (1875), S. 1446, 89 (1879), S. 117; Bull. soc. chim. (2) 24 (1875), S. 108; Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 8 (1875), S. 904.	Isopren wird mit verdünnter Säure erwärmt = kautschukähnliche Substanz.
Wallach	Annalen d. Chemie 238, S. 88.	Isopren (aus Kautschuk) wird in zugeschmolzenen Rohren längere Zeit dem Licht ausgesetzt = kautschukartige Masse.



Erfinder bezw. Patent-inhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
Rouxeville, E. A. L.	Britisches Patent Nr. 17773/1906.	Terpentin od. Harzterpene werden durch Behandeln mit Schwefel- oder Salpetersäure oder Schwefelchlorid polymerisiert und das polymerisierte, viskose Produkt mit Koagulationsmitteln (Schwefelchlorid, Zinkchlorid, Gerbsäure) behandelt = Kautschukersatz.
Tilden	Britisch. Patent Nr. 21772/1907, Gummi-zeitg. 1908/09, S. 151	Synthetisches Isopren mittels Salzsäure polymerisiert = Kautschuk.
Hodgkinson, W. R.	Britisches Patent Nr. 9219/1910.	Erhitzen von Isopren oder solches enthaltenden Gemischen mit einem Alkaliamid oder Nitrid (Magnesiumnitrid, Eisennitrid) in Abwesenheit oxydierender Mittel eventuell in Gegenwart eines lösend oder verdünnend wirkenden Kohlenwasserstoffs = Kautschuk.
Hofmann, F. und Coutelles	Annalen d. Chemie 385 (1911).	Synthetisches Isopren wird mit oder ohne Zusatz an die Polymerisation fördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C. erwärmt = Kautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 250690 (12. IX. 09), österr. Patent Nr. 53849, schweizer. Patent Nr. 51291, französ. Patent Nr. 419316, britisches Patent Nr. 17734/1910.	Synthesisches Isopren (2 Moleküle) wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C. erwärmt = Kautschuk.
Harries, C.	Annalen d. Chemie 383 (1911), S. 190.	Kondensation zweier Moleküle von Isopren = Kautschuk.
Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld	Französ. Patent Nr. 433322.	Das aus Terpenen gewonnene Isopren wird der Wirkung einer (elektrischen) Energiequelle ausgesetzt = Kautschuk.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Französ. Patent Nr. 417170, schweizer. Patent Nr. 52117.	Isopren wird polymerisiert = Kautschuk.
„	Französ. Patent Nr. 434587.	Isopren oder seine Homologen werden mit sauren, organischen oder anorganischen oder mit sauerreagierenden Substanzen oder mit Schwefel in ganz geringen Mengen (auf etwa 100°) erwärmt = kautschukähnliche Substanz.
	Oesterr. Patent Nr. 53852.	Isopren und seine Homologen werden unter Zusatz von sehr geringen Mengen Schwefel polymerisiert = kautschukähnliche Substanz.
	Französ. Patent Nr. 440173.	Isopren oder seine Homologen werden in Gegenwart von Sauerstoff abspaltenden oder übertragenden Substanzen erhitzt = kautschukähnliche Substanz.
Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering in Berlin	Französ. Patent Nr. 433825.	Isopren oder dgl. wird mit einem Anhydrid einer organischen Säure (Essigsäuranhydrid) erhitzt = Kautschuk.
Perkin, W. H. Weizmann, Ch., Mathews, F. E. und Strange, E. H.	Britisches Patent Nr. 5932/1910.	Amylalkohole werden entwässert = Amylene, die durch Erhitzen in rotglühenden Rohren in Isopren übergeführt werden, das alsdann durch Polymerisation in Kautschuk übergeht.
Matthews, Ph. D. und Strange, E. H.	D. R.-Patent Nr. 249868 (24. X. 11), britisches Patent Nr. 24790/1910, französisch. Patent Nr. 437547, österreich. Patent Nr. 53855.	Man läßt auf Isopren, seine Homologen und Derivate, Erythren u. dgl. ein Alkali- oder Erdalkalimetall, ein Gemisch oder eine Legierung solcher ev. in Gegenwart anderer Metalle oder Legierungen einwirken = Kautschuk.
Heinemann, A.	Französ. Patent Nr. 430658.	Isopren wird mit Ozon oder Sauerstoff benandelt = Kautschuk.
„	Französ. Patent Nr. 439101.	Isopren oder dgl. wird mit Eiweißstoffen (Eiweiß, Pepton, Keratin) gemischt und in Kautschuk übergeführt.
Wallace, W. R.	Britisches Patent Nr. 15299/1909.	Hemiterpene (z. B. Isopren) werden mittels Mikroorganismen enthaltenden Kautschuk oder Milchsaft oder der Kulturen daraus gewonnener Bakterien oder Enzyme in kautschukähnliches Material übergeführt.
Black, E. und Morton, G. A.	Britisches Patent Nr. 27398/1909.	Hemiterpene (z. B. Isopren) oder Kohlenwasserstoffe (z. B. Inosit) werden der Einwirkung von in natürlichem Kautschuk, Guttapercha, Balata u. dgl. vorkommenden Bakterien unterworfen = Kautschuk.
Blum, J.	Amerikan. Patent Nr. 904470, britisches Patent Nr. 28450/1908, französ. Patent Nr. 395027.	Die durch Fermentation von Torf erhältliche, erhebliche Mengen von Isopren aufweisende Masse wird mit der Verbindung $C_{18}H_{18}NO$ oder $C_{18}H_{17}(HNO)$ (gewonnen aus Pflanzen der Irisfamilie) und geeigneten Mineralsalzen (Alkali- bezw. Calcium carbonat) behandelt = Parakautschuk.
„	Schweizer. Patent Nr. 46447.	Der aus pflanzenwachshaltigem Torf erhältliche Kohlenwasserstoff ($C_{20}H_{32}$) wird mit einer mittels Kalkhydrat und Aetzalkali hergestellten Lösung des im Haut Congo Rouge Rubber als Ausscheidung erhaltenen, rotgefärbten Stoffes der Formel $C_{18}H_{18}NO$ gekocht und dann das Produkt nach dem Auskochen mit alkoholhaltigem Wasser längere Zeit sich selbst überlassen = Parakautschuk.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer in Elberfeld	Britisches Patent Nr. 6540/1911.	Gemische von Isopren und Erythren oder dgl. werden mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation fördernden Mitteln in kautschukähnliche Massen übergeführt.
„	D. R.-Patent Nr. 235423 (30. IX. 09), schweiz. Patent Nr. 52281, österr. Pat. Nr. 52602, brit. Pat. Nr. 15254/1910.	Erythren wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation fördernden Mitteln erwärmt = kautschukähnliche Substanz.
„	Deutsche Anmeldg. F 31437 IV/39b, britisches Patent Nr. 1125/1911, französ. Patent Nr. 434989.	Butadien, seine Homologen und Analogen werden der Einwirkung der Alkali- oder Erdalkalimetalle, ihrer Mischung, Legierungen oder Amalgame ausgesetzt = Kautschuk oder Homologe oder Analoge.
„	D. R.-Patent Nr. 248399 (24. III. 1911), britisches Patent Nr. 1124/1911, französ. Patent Nr. 435076.	Butadien (Erythren), seine Homologen und Analogen werden in der Kälte oder Wärme dem Einfluß gewöhnlich für indifferent geltender Substanzen, wie z. B. Stärke, Eiweiß, Harnstoff oder Glyzerin, Kautschuk oder dgl. ausgesetzt = Kautschuk, seine Homologen und Analogen.
„	D. R.-Patent Nr. 235686 (28. XII. 09), österr. Patent Nr. 49686.	Substanzen vom Typus >C ‖ —C | —C ‖ >C, bei denen die freien Valenzen teils mit Wasserstoff, teils mit Alkalyresten abgesättigt sind

Erfinder bezw. Patentinhaber	Patent oder sonstige Veröffentlichung	Verfahren
		(mit Ausnahme des Erythrens, Isoprens und des β-γ-Dimethylbutadiens) werden mit oder ohne Zusatz von Verdünnungsmitteln oder katalytsch wirkenden Substanzen erhitzt = kautschukähnliche Substanz.
Ges. für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg, Meiderich	D. R.-Patent Nr. 248178 (21. XI. 11).	Eine bis 25° C. abgenommene Fraktion des Benzolvorlaufs oder eines ähnlichen, nach bekannten Methoden aus den Kokereigasen erhältlichen Produktes wird nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mit Natrium allein od. in Gegenwart von Ammoniak in solcher Menge behandelt, daß diese die zur Ueberführung der Azetylenkohlenwasserstoffe in ihre Natriumverbindungen erforderliche Menge Alkalimetall übersteigt = kautschukähnliche Substanz.
Lilley, G. in Westminster (Engl.)	Britisches Patent Nr 29277/1909.	Mesopren wird event. in Gegenwart freier Säure oder eines Säureanhydrids erhitzt = Kautschuk
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	D. R.-Patent Nr. 250335 (28. XII. 09), britisches Patent Nr. 2313/1912, österreich. Patent Nr. 49687, schweizer. Patent Nr. 53365.	β-γ-Dimethylbutadien werden mit oder ohne Zusatz von Polymerisationsmitteln oder Verdünnungsmitteln erwärmt, bis das Polymerisations-Produkt nach Entfernung etwa noch unveränderten Ausgangsmaterials oder dimolekularen Produktes in Alkohol unlöslich, in Benzol aber noch löslich ist = Kautschuk.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Schweizer. Patent Nr. 52503.	β-γ-Dimethyl-α-γ-butadien wird in Gegenwart einer basisch wirkenden Substanz (Natronlage) in Gegenwart von Wasser erwärmt = kautschukartige Substanz.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Britisch. Patent Nr. 14281/1910, franz. Patent Nr. 417768, schweiz. Patent Nr. 52118, österreich. Patent Nr. 48245.	Diisoprenpenyl wird polymerisiert = Diisopropenyl-Kautschuk.
Raynaud, G. in Paris	Schweizer. Patent Nr. 54510.	Man läßt in der Kälte auf von nichtvulkanisiertem Kautschuk absorbiertes Terpentinöl zuerst sehr verdünnte, dann nach und nach immer konzentriertere und schließlich Schwefelsäure von 60° Bé. einwirken = künstlicher Kautschuk.
Silberrad, O.	Gummi-Zeitung 25 (1911), S. 1958.	Stickstoffhaltige Subsanzen, z. B. Akroleinmethylenin lassen sich zu Pyrido-Kautschuk polymerisieren.
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld	Französ. Patent Nr. 427299.	Die nach Patent 235423 u. 250335 und der Anmeldung F 29898 (französische Patente 418544, 422955), sowie dem französ. Patent Nr. 13931. (Zus. zu Patent Nr. 419216) erhältlichen kautschukähnlichen Massen werden vulkanisiert = vulkan. Kautschuk.
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.	Französ. Patent Nr. 441204.	Die aus α, γ-Butadien oder seinen Homologen in Gegenwart sauerstoffabspaltender oder übertragender Substanzen erhaltenen kautschukartigen Substanzen werden in für die Vulkanisation des Naturkautschuks üblicher Weise vulkanisiert = vulkanisierte, kautschukähnliche Substanzen.

Die Aufarbeitung von vulkanisiertem Kautschuk.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau.

Der Kautschuk, welcher in den verschiedensten Kautschukgegenständen enthalten ist, stellt, auch wenn die Gegenstände selbst unbrauchbar geworden sind, einen verhältnismäßig wertvollen Körper dar. Demgemäß ist man stets bestrebt gewesen, diesen Kautschuk aus dem Altmaterial wiederzugewinnen; bei dem derzeitigen hohen Stande der Rohkautschukpreise spielt eine solche Ausnutzung der Abfälle natürlich eine erhebliche Rolle. Die Vulkanisation kann bekanntlich nicht wieder rückgängig gemacht werden, so daß es zur Zeit noch nicht möglich ist, aus Kautschukgegenständen den Kautschuk in der Beschaffenheit des Rohstoffes zu gewinnen, trotzdem erhält man durch gewisse Behandlungen ein Material, das sowohl als brauchbarer Zusatz zu frischen Kautschukmassen verwendet werden, als auch für sich allein zur Fabrikation von Gegenständen dienen kann. Diese Behandlung des verschiedenartigen Altmaterials bezeichnet man als Aufarbeitung im Gegensatz zum Regenerieren[1]), das eventuell erst auf die Aufarbeitung folgt und die Entfernung von Beimengungen, besonders des Schwefels zum Ziel hat. Eine rationelle Aufarbeitung setzt eine gute Sortierung des Materials voraus; zunächst sind Hart- und Weichkautschukstücke zu trennen, dann letztere in sogen. reine Abfälle, welche nur aus Kautschuk bestehen und in Abfälle mit fremden Bestandteilen, z. B. Stoffeinlagen, Metallbeschlägen, Einlagen aus Drahtgeweben usw. zu sondern. Selbstverständlich ist auch für Trennung nach der Farbe der Materialien, sowie, soweit wie möglich, nach der Qualität zu sorgen.

Der Hartkautschuk wird zunächst mittels kochender Natronlauge von anhaftenden Unreinigkeiten befreit, dann gewaschen und getrocknet und endlich fein gemahlen. Hierzu dienen Mühlen und Walzwerke üblicher Bauart. Der erhaltene Staub passiert eine elektromagnetische Sichtvorrichtung, welche etwa vorhandene Eisenteilchen zurückhält und gelangt in eine Kammer, durch die ein Luftstrom geblasen wird. Dieser reißt den Staub mit sich fort in einen Niederschlagsraum, wo er sich nach dem spezifischen Gewicht ordnet. Der feine Staub wird ohne weiteres den Hartkautschukmischungen beigemengt.

Aehnlich ist die Verarbeitung der reinen Weichkautschukabfälle. Sie werden mittels Walzen oder besonderer Maschinen (vgl. Kunststoffe 1911, S. 446 und 47) gemahlen und entweder in Form eines Pulvers verwendet, was später noch näher erläutert wird, oder so lange gewalzt, bis die Kautschukteilchen aneinanderhaften und ein zusammenhängendes Fell bilden, das in der gleichen Weise wie Rohkautschuk bei der Mischung benutzt wird.

[1]) Vgl. Kunststoffe 1911, S. 146 u. f.

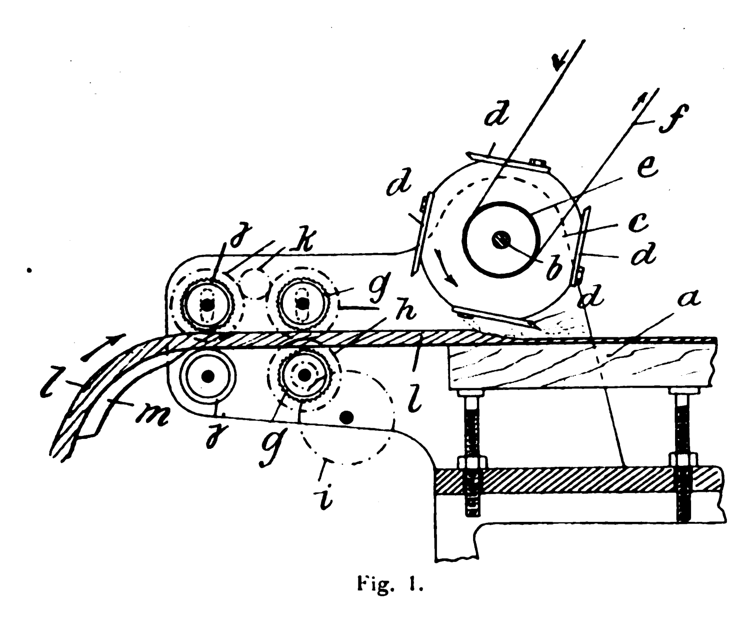


Fig. 1.

Wesentlich schwieriger ist die Aufarbeitung der Abfälle, welche Einlagen enthalten, denn diese sind mit dem Kautschuk sehr innig verbunden. Man hat sich deshalb früher vielfach damit begnügt, auch diese Abfälle lediglich zu mahlen, die Verwendung des erhaltenen Kautschuk-Fasergemisches war aber naturgemäß nur eine beschränkte. Liegen die Einlagen derart in dem Gegenstande, daß sie von einer verhältnismäßig starken Kautschukschicht bedeckt werden, dann kann der größte Teil dieses Kautschuks durch Abschneiden gewonnen werden. Hierzu benutzt man mit Vorteil eine Maschine wie Figur 1 zeigt (D. R.-P. Nr. 204962). Ueber einer einstellbaren Platte a ist ein um Achse b drehbarer Zylinder c gelagert, welcher mit Messern d besetzt ist, deren Schneiden schräg zur Zylinderachse verlaufen. Der Antrieb erfolgt mittels Riemenscheibe e und Riemen f. Vor dem Zylinder c sind Riffelwalzen g angeordnet, die durch Zahnräder h vom Vorgelege i angetrieben werden. Zahnrad k überträgt die Bewegung auf eine weitere Riffelwalze j unter der eine glatte Walze vorgesehen ist. Der Kautschukgegenstand l, beispielsweise ein Radreifen, wird über einem Horn m den Walzen j zugeführt, von diesen und den Walzen g erfaßt und unter dem Zylinder c entlang geschoben. Da dieser sehr rasch umläuft, wird der Kautschuk in kleinen Spänen abgeschnitten bis zu einer Tiefe, welche durch Einstellen der Platte a genau geregelt werden kann.

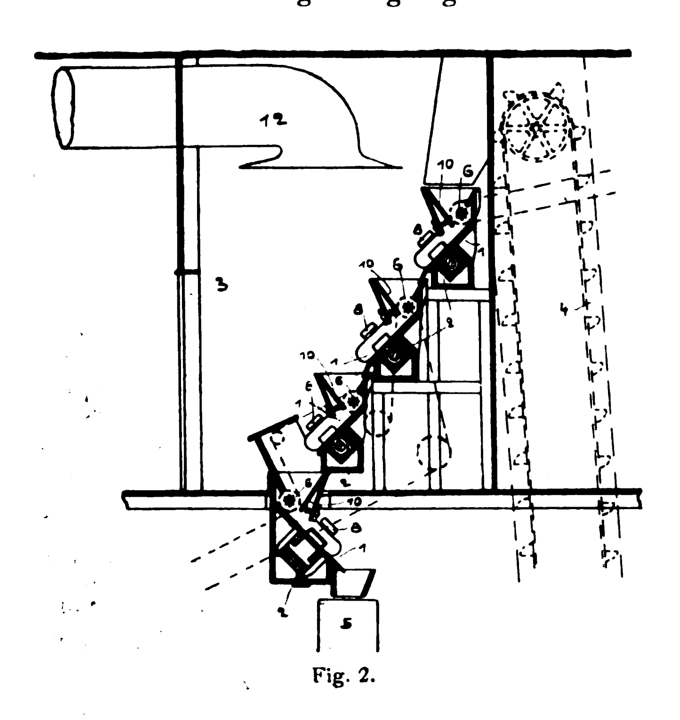


Fig. 2.

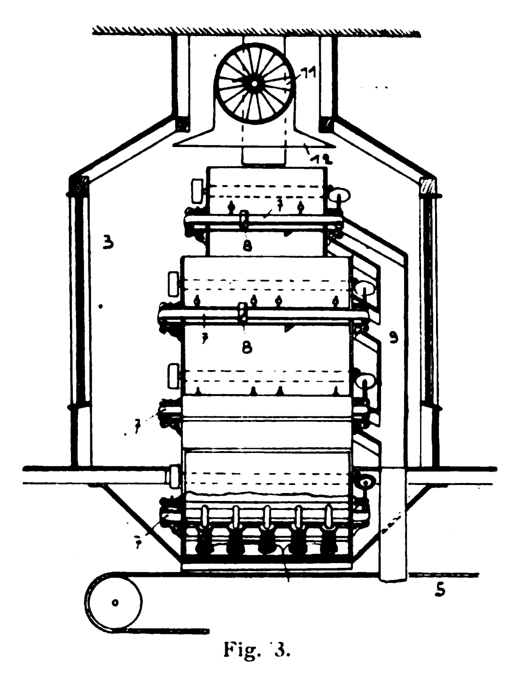


Fig. 3.

Die Aufarbeitung von Kautschuk mit Gewebeeinlagen erfolgt im wesentlichen nach zwei Methoden. Bei der ersten, der älteren, wird das Material gemahlen, hierauf in ein Säurebad gegeben, welches die Fasern zerstört, dann durch Auswaschen von den Faserrückständen befreit und getrocknet. Das zweite, neuere Verfahren ist ein rein mechanisches; die Abfälle werden mittels besonderer Maschinen zerkleinert, und sodann einer mechanischen Sichtung in reinen Kautschuk und Fasern unterworfen. Behufs chemischer Zerstörung der Fasern werden die Abfälle mittels Walzen gemahlen. Meist wendet man einen Satz von mehreren Walzwerken an, denen das Gut hintereinander zugeführt wird. Hierzu dienen Fördervorrichtungen, welche den Kautschuk, soweit er durch ein Sieb hindurchfällt, weiter befördern, während das auf dem Sieb verbleibende Material wieder zur Walze zurückgeleitet wird. Das gemahlene Gut passiert sodann Magnete, welche vielfach in einer Trommel oder unter einem Förderbande angeordnet sind. Eine Magnetanlage von Johnson (Brit. Pat. Nr. 20289 v. J. 1889) zeigen die Figuren 2 und 3. Mehrere Terrassen 1 mit Magneten 2 sind übereinander in einer Kammer 3 vorgesehen. Der Kautschuk wird mittels eines Elevators 4 auf die oberste Terrasse geschüttet und gelangt von dieser auf die zweite und so fort, bis er auf das Förderband 5 fällt, das ihn zum Speicher befördert. Flügelwalzen 6 rühren das Material auf, während an endlosen Riemen 7 sitzende Schaber 8 die Eisenteile von den Magneten in seitliche Kanäle 9 streifen. Durch einstellbare Führungen 10 wird der Strom des Materials geregelt, mittels eines Ventilators 11 im Rohr 12 werden Faserteilchen und Staub abgesaugt.

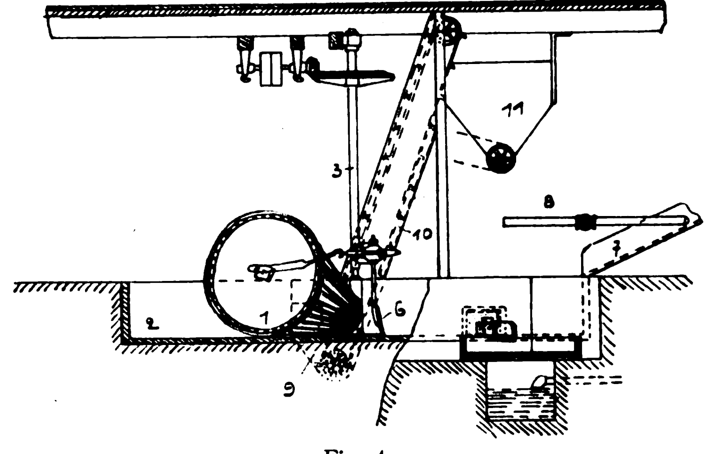


Fig. 4.

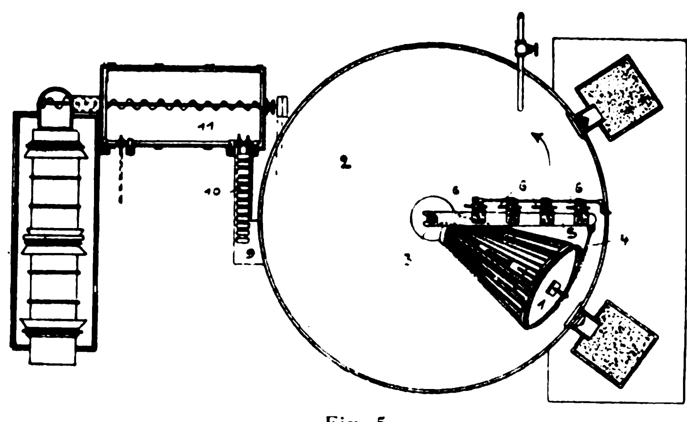


Fig. 5.

Die Säurebehandlung erfolgt in Trögen, die mit Blei ausgekleidet sind, die Schwefelsäure wird entweder indirekt erhitzt, oder durch eingeleiteten Dampf, welcher gleichzeitig zum Durchrühren des Ganzen dient.

Für das nunmehr folgende Auswaschen sind besondere Waschvorrichtungen geschaffen worden, von denen eine Ausführungsform in den Figuren 4 und 5 ersichtlich ist. Ein kegelförmiger Waschkörper 1, der mit Holzlatten belegt ist, ruht in einem kreisförmigen Bassin 2. Das eine Ende des Körpers 1 ist mit der vertikalen Welle 3, das andere durch einen Arm 4 mit einem Balken 5 verbunden. Wird die Welle 3 in Umdrehung versetzt, dann läuft demgemäß der Waschkörper in dem Bassin in Richtung des Pfeiles in Fig. 5 um, er liegt hierbei auf dem Boden des Bassins auf. An dem Balken 5 sind Schaber 6 angeordnet, die mittels Schnecken und Schneckenräder in beliebigem Winkel zum Balken 5 eingestellt werden können. Der Kautschuk gelangt aus dem Säurekocher durch die Rinne 7 in das Bassin 2, während aus Rohr 8 Wasser zugeleitet wird, und wird durch den umlaufenden Waschkörper 1 energisch geknetet und gequetscht. Hierbei werden sowohl Faserreste als auch anhaftende Säureteilchen entfernt. Nach gehöriger Auswaschung wird die Masse durch Schrägstellen der Schaber 6 zum Rande des Bassins geschoben in eine Vertiefung 9 hinein, aus der sie ein Elevator 10 in einen Behälter 11 befördert. Eine andere Waschvorrichtung von Köneman (amerik. Patent Nr. 895770) besteht aus einem Troge, dessen Boden von einem halbzylindrischen Siebe gebildet wird. Eine achsiale Welle trägt eine Anzahl von Armen, die am Ende mit Kautschukschabern ausgerüstet sind, welche bei der Drehung der Welle auf den Siebboden aufschlagen. Nach dem Einbringen des Kautschuks wird der Trog mit Wasser gefüllt, das beständig zufließt. Die Arme rühren die Masse gut durcheinander und pressen sie gegen den Siebboden, so daß das Material verhältnismäßig schnell gut gereinigt wird.

Wenn auch schon bei dem Waschen die Rückstände der Fasern entfernt werden sollen, so verwendet Johnson hierzu noch eine besondere Vorrichtung (Fig. 6 und 7). Eine an beiden Enden offene Siebtrommel 1 ist in einem Bassin 2 auf Böcken 3 schräg gelagert und wird durch den Antrieb 4 (Fig. 7) in Umdrehung versetzt. Der Kautschuk fällt aus dem Trichter 5 am oberen Ende

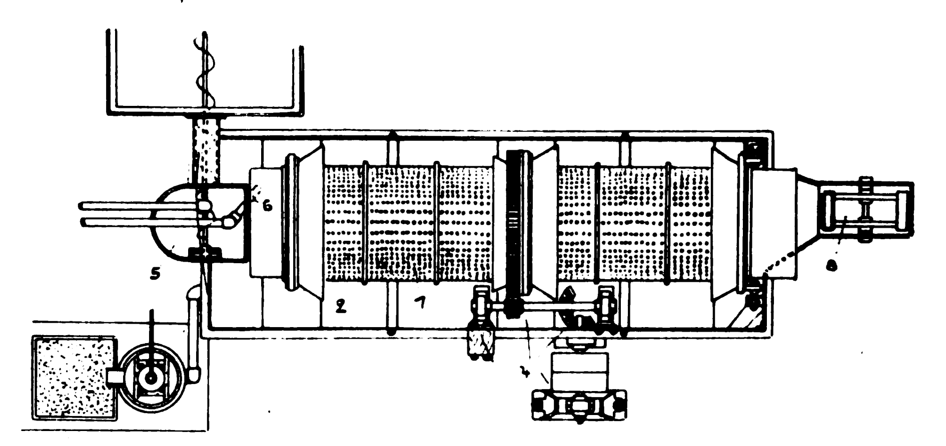


Fig. 7.

in die Trommel und wird hier durch einen aus Rohr 6 austretenden kräftigen Strahl kalten Wassers gegen die Trommelwandung geschleudert. Während das Wasser mit den mitgerissenen Faserresten in das Bassin 2 fließt, wird der Kautschuk durch Längsrippen 7 wieder in die Höhe gehoben, fällt sodann herab und gelangt demgemäß allmählich an das untere Trommelende. Da das Waschwasser die Trommel nicht bis zum unteren Ende

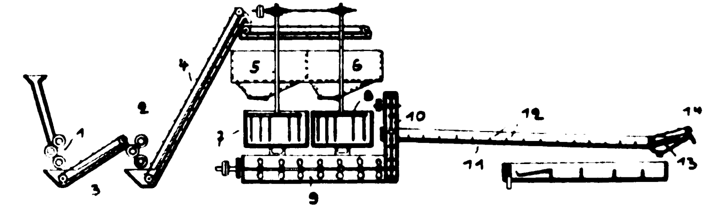


Fig. 8.

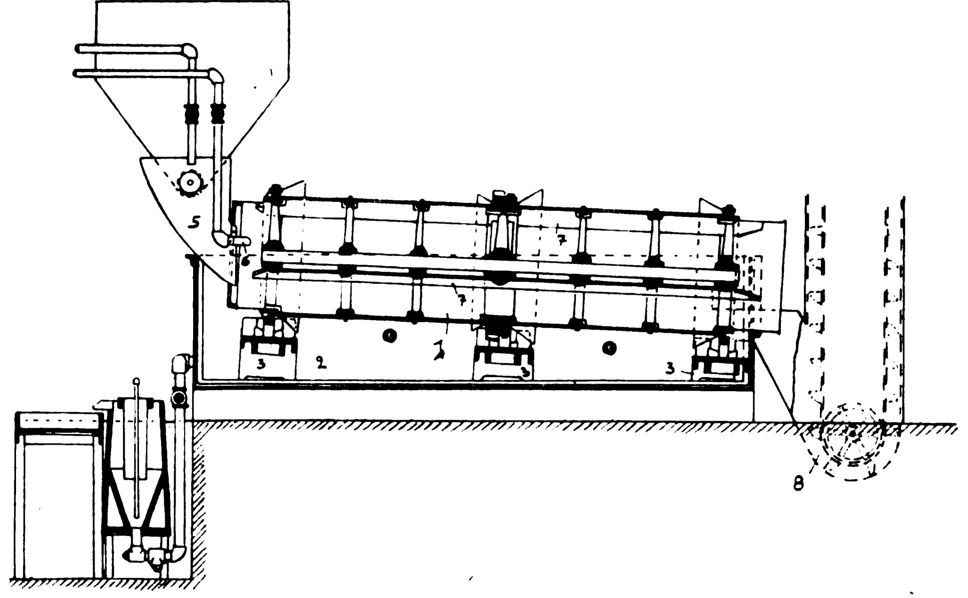


Fig. 6.

durchfließt, vielmehr schon vorher durch die Löcher in der Trommelwandung austritt, findet am unteren Ende ein Trocknen des Kautschuks statt, so daß dieser nahezu trocken in den Elevator 8 fällt.

Eine ähnliche Anlage wie die von Johnson ist in Fig. 8 schematisch dargestellt (Clark, amerikan. Patent Nr. 890498). 1 und 2 sind die Mahlwalzwerke, 3 und 4 Elevatoren, 5 und 6 Sammelbehälter, 7 und 8 zwei Säurekocher mit Rührwerken. Der Waschtrog 9 enthält eine Welle mit Rührschaufeln, von ihm fördert ein Becherwerk 10 das gewaschene Material in einen Schlemmkasten 11, wo die schwereren Fremdkörper zu Boden sinken, während der Kautschuk über die Zwischenwände 12 hinfort auf ein Sieb 13 gelangt und von dort durch

eine Fördervorrichtung 14 entfernt wird (vgl. amerik. Patent Nr. 890497).

Wenn auch das Ergebnis des Säureverfahrens im allgemeinen befriedigend ist, so sind seine Kosten wegen der Anwendung von Säure und des infolge hiervon nötigen Waschens und Trocknens des Materials ziemlich erhebliche. Man hat daher vielfach versucht, eine Aufarbeitung auf trockenem Wege zu bewirken. Es ist das Verdienst von Hermann Penther, das erste brauchbare Verfahren der mechanischen Aufarbeitung gefunden zu haben.

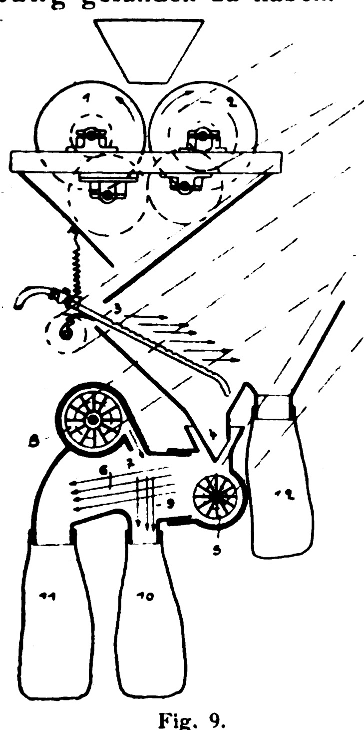


Fig. 9.

Bei diesem wird entsprechend dem in Fig. 9 wiedergegebenen Schema (D. R.-P. Nr. 157635) der Kautschuk durch Walzen 1, 2 mit reibeisenartiger Mantelfläche zerkleinert und fällt dann auf einen geneigten Schüttelrost 3, welcher aus einer Anzahl parallel nebeneinander angeordneter Rohre besteht, die an der Rostoberfläche Löcher besitzen. Durch dieses Rohrsystem wird Druckluft geleitet, welche in einer großen Zahl von Strömen aus den Löchern der Rohre austritt, die leichten Faserteilchen fortreißt und sie zum Behälter 12 hinführt, wo sie sich ansammeln. Die durch den Rost hindurchfallenden oder an ihm entlang gleitenden schwereren Teilchen (Kautschuk und Metallteile) gelangen in einen Trichter 4 und aus diesem auf ein Schleuderrad 5, welches sie in Richtung der Pfeile 6 durch eine Kammer 7 wirft. Die Wurfbahn des Schleuderrades 5 kreuzt ein von dem Gebläse 8 erzeugter Luftstrom, der die leichten Teile (den Kautschuk) von den schweren (Metall) in Richtung der Pfeile 9 ablenkt und in einen Behälter 10 befördert, während die Metallteile bis zum Ende der Kammer 7 fliegen und in den Behälter 11 fallen. Diese Sichtvorrichtung arbeitete zwar zufriedenstellend, indessen zeigte es sich, daß nicht selten an den Kautschukstücken noch Faserteilchen hafteten, weil bei dem Zermahlen mittels Walzen auf das Material ein Druck ausgeübt wird, der ein Einpressen von Fasern in den Kautschuk bewirkt. Außerdem ist eine weitgehende Zerkleinerung des Materials nicht vorteilhaft, denn es entsteht hierbei viel Staub, mit dem eine nicht unwesentliche Kautschukmenge verloren geht, weiter sind die erhaltenen kurzen Fasern wenig verwendbar und schließlich ist auch der Kraftbedarf unnötig hoch. Diese Uebelstände werden durch die Maschine gemäß Fig. 10 vermieden (D. R.-P. 174083). Auf einer gemeinsamen Nabe sind in verschiedenen Ebenen mehrere Arme d angeordnet, welche am Ende mit Spitzen oder Zacken b besetzt sind. Dieses Armkreuz dreht sich in einem zylindrischen Gehäuse, dessen oberer Teil c mit einem Belag a mit Spitzen oder Zacken ausgekleidet ist, während der untere Teil von Stäben f gebildet wird, die im Querschnitt dreieckig, an den Längsflächen raspelartig aufgehauen und in herausnehmbaren Rahmenstücken g drehbar gelagert sind. Zwischen den Spitzen b und dem Gehäuse ist ein bestimmter Zwischenraum vorhanden. Der Kautschuk wird durch eine seitliche Oeffnung eingefüllt, von den schnell umlaufenden Armen erfaßt und zwischen den Zacken oder Spitzen des Gehäuses und der Arme

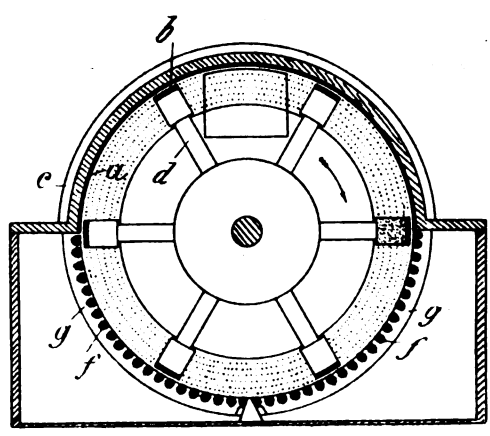


Fig. 10.

ohne Feinzerkleinerung zerrissen. Die Fasern bleiben hierbei an den Spitzen hängen und werden von dem Kautschuk losgerissen. Dieser fällt zwischen den Stäben f hindurch zusammen mit den von den Spitzen abgestreiften Fasern. Die Trennung beider Stoffe erfolgt sodann nach dem erläuterten Penther'schen Verfahren.

Auch M. F. Williams (amerik. Pat. Nr. 808133) benutzt zum Zerkleinern des Kautschuks ein Schlagrad 1 (Fig. 11), das in einem Gehäuse 2, welches innen mit scharfkantigen Stäben 3 ausgekleidet ist, mit großer Geschwindigkeit rotiert. Zur Zuführung des Materials dienen Scheiben 4 im Behälter 5 und zwei Walzen 6 und 7. Die obere von beiden ist in Gleitlagern drehbar und kann demgemäß, wenn ein sehr großes Stück oder ein Fremdkörper zwischen die Walzen gelangt, angehoben werden. Hierbei wird durch Hebel 8, welche mit den oberen Walzenlagern in Verbindung stehen, der Antrieb der Materialförderung ausgerückt. Das ähnlich wie in der Maschine von Penther zerrissene Material fällt zwischen den unteren Stäben 3 hindurch, während ein Exhaustor 9 Fasern und Staub absaugt.

Die Gesamteinrichtung einer Aufarbeitungsanlage nach Penther (österr. Pat. 33043, brit. Pat. 4002 A v. J. 1906, amerik. Pat. 816735 und französ. Pat. 363144) ist in Fig. 12 veranschaulicht. Die Zerreißmaschine 1 ist oben auf einer Kammer 2 angeordnet, in der sich die Sichteinrichtungen befinden. Das zerkleinerte Material fällt auf ein schräg liegendes Schüttelsieb 3, unter welchem der Röhrenrost 4 befestigt ist, aus dessen Löchern die durch Rohr 5 zugeleitete Druckluft ausströmt. Die leichten Fasern und Staub werden demgemäß hochgeworfen und gelangen an der Oberseite des Siebes 3 entlang durch Oeffnung 6 hindurch in eine Sammelkammer, während die schweren Teile (Kautschuk, Metallteile und grobe Fasern) durch das Sieb 3 auf den Boden 7 fallen, von wo sie die an dem endlosen Riemen 8 befindlichen Schaber 9 in einen Schacht 10 schieben. Durch diesen Schacht streicht horizontal ein Luftstrom, welcher von dem Exhaustor 11 angesaugt wird und mittels der vor der Oeffnung 12 vorgesehenen Stellklappen 13 geregelt werden kann. Dieser Strom führt

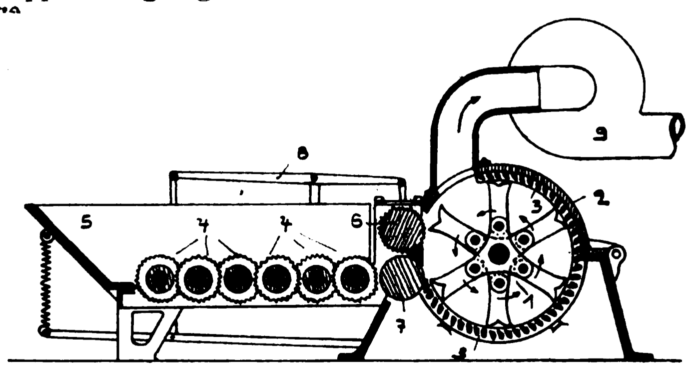


Fig. 11.

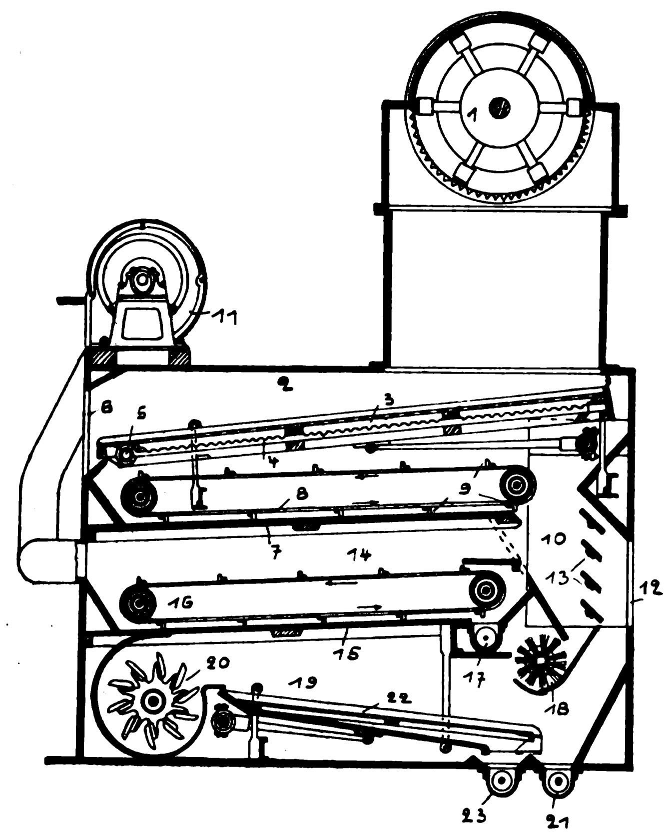


Fig. 12.

die leichten Teile in eine Kammer 14, wo diese nochmals in Fasern, welche zum Exhaustor gelangen und in Kautschuk geschieden werden, der auf den Boden 15 fällt und durch die über diesem vorgesehene Fördervorrichtung 16 zu einer Schnecke 17 gebracht wird. Die Schnecke steht mit einem Elevator in Verbindung, der das Material hochhebt zu einer zweiten Schnecke, welche es wieder auf das Sieb 3 fördert. Am unteren Ende des Schachtes 10 ist eine Bürstenwalze 18 angeordnet, welche die durch den Schacht hindurchfallenden schweren Teilchen (Kautschuk und Metallteile) horizontal in den Raum 19 wirft. Ein am gegenüberliegenden Ende des Raumes 19 befindlicher Ventilator 20 erzeugt einen Luftstrom, der der Wurfrichtung der Walze 18 entgegengesetzt ist. Hierdurch werden die leichteren Teile (der Kautschuk) zurückgeworfen und gelangen in einen Behälter 21, während die Metallteile auf das Schüttelsieb 22 fallen, von wo sie in den Behälter 23 gleiten. Es werden demgemäß getrennt erhalten: verhältnismäßig lange Fasern, Kautschuk und Metallteile.

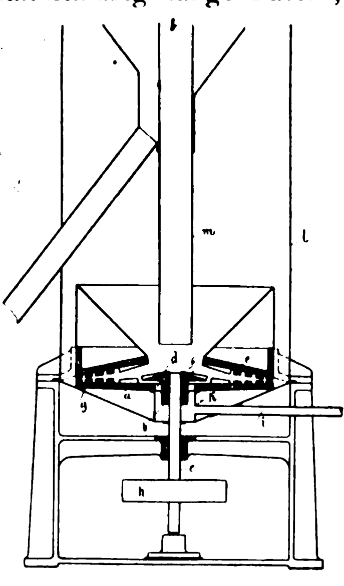


Fig. 13.

Da sich der Kautschuk bei der Verarbeitung in der Zerreißmaschine erheblich erwärmt, ordnet Grummel (D. R.-P. Nr. 198155, brit. Pat. 25091 v. J. 1907 und amerik. Pat. 964244) in dem Maschinengehäuse Kammern an, durch welche Kühlwasser fließt. Diese wechseln ab mit Kammern, die einen Stabrost tragen und zur Abführung des zerkleinerten Materials dienen. Bei der Maschine von Müller (D. R.-Patent Nr. 244784) Figur 13 wird zum gleichen Zweck das Mahlgut mittels gekühlter Druckluft gegen scharfe Bürstenreihen gepreßt. Diese Bürsten g sitzen sowohl auf dem feststehenden Mahlkörper c als auch auf dem mit seiner Nabe b von der Welle c getragenen Körper a. Die Druckluft strömt durch Rohr i in eine zentrale Kammer k und von dort durch Aussparungen d unter dem Kegel f zwischen die Mahlkörper und treibt den durch Rohr m herabfallenden Kautschuk durch die Bürsten g hindurch. Die Trennung der verschiedenen Bestandteile des Mahlgutes erfolgt in einem Separator l.

Wie bereits erwähnt wurde, wird der Kautschuk nach der Aufarbeitung entweder zu Fellen ausgewalzt und frischer Masse beigemengt, oder durch besondere chemische Behandlung regeneriert, oder endlich in Pulferform unmittelbar ohne irgend welche Zusätze zur Herstellung von Gegenständen benutzt. Die letztgenannte Methode ist in den letzten Jahren, vor allem in England, in erheblichem Umfange angewendet worden, und sind zahlreiche besondere Maschinen hierfür im Gebrauch. Es ist demgemäß eine nähere Erläuterung dieser Methode am Platze. Das Verfahren besteht im allgemeinen darin, daß der zerkleinerte Kautschuk in einer Form gepreßt und erhitzt wird. Temperatur, Pressung und Zeit werden verschieden angegeben, ebenso weichen die Angaben hinsichtlich der Anwendung von Druck, Heizung oder Abkühlung von einander ab, auch der Grad der Zerkleinerung spielt eine Rolle. Diese Unterschiede sind ohne weiteres durch die Verschiedenartigkeit des verarbeiteten Materials zu erklären, denn Kautschukabfälle können, selbst wenn der Wert der gleiche ist, in ihrer Zusammensetzung ungemein verschieden sein und erfordern demgemäß eine abgeänderte Behandlung.

V. de Karavodine (brit. Pat. 7795 v. J. 1904, vgl. auch Roux, D. R.-P. 166639) preßt das Material in Formen, die auf 150—200° C. erhitzt sind. Der Druck beträgt 100 - 500 Atm. Bei Hartkautschuk dauert die Pressung 1—2 Minuten, bei Weichkautschuk 2—20 Min. Im ersten Falle empfiehlt sich ein Zusatz von 1—10% Schwefel, im zweiten von 1—5%. Die Société Michelin & Co. (brit. Pat. 5486 v. J. 1906) verarbeitet das Kautschukpulver ohne irgendwelche Zusätze. Es wird in Formen 10—15 Minuten auf 100—160° C. erhitzt und einem Druck von 80—350 Atm. unterworfen. Am geeignetsten erscheinen 140° C. und 250—350 Atm. Druck. Da das Material in ungepreßtem Zustande einen wesentlich größeren Raum einnimmt als gepreßt, die Volumina verhalten sich etwa wie 5 zu 1, müssen Formen verwendet werden, welche eine entsprechende Bewegung der Formteile gegeneinander gestatten. Solche sind in der genannten Patentschrift dargestellt. Gare (brit. Pat. 12454 v. J. 1906) legt besonderen Wert auf kaltes Vorpressen auf etwa 80—160 Atm., damit die zwischen den Teilchen vorhandene Luft entfernt wird. Hierauf folgt eine Erhitzung auf 204—215° C. während 20 Minuten bis 1½ Stunden und sodann das Abkühlen der Formen unter Druck. Fein pulverisierte Massen sollen die besten Resultate ergeben, indessen ist auch eine Umformung größerer Stücke möglich, die man aber nur auf 182—204° erhitzt. Im Gegensatz hierzu verwendet Immisch (brit. Pat. 28365 v. J. 1907 und D. R.-P. 226158) den Kautschuk in Form von Dreh- oder Hobelspänen, weil diese eine bessere Entfernung der enthaltenen Luft ermöglichen sollen. Die Masse wird kalt unter einem Druck von 600 Atm. gepreßt und sodann auf 205—227° C. erhitzt. Bei stärkeren Gegenständen empfiehlt es sich, die Masse nur auf etwa 140° C. zu erhitzen, dann abzukühlen, nochmals zu pressen und zu erhitzen und wieder abzukühlen und erst nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung die endgültige Erhitzung vorzunehmen. Auch der Zusatz eines flüchtigen Oeles, z. B. 0,1% Kajeputöl, soll die Entfernung der in der Masse befindlichen Luft begünstigen (brit. Pat. 3659

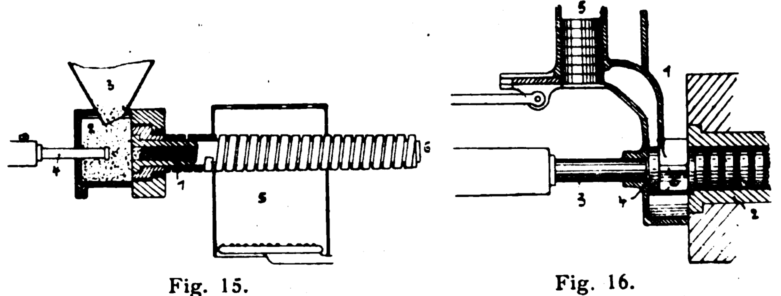
v. J. 1908). Zum gleichen Zweck empfehlen Hyatt und Penn (brit. Pat. 13599 v. J. 1908) die Formen mit einem Luftrohr zu versehen und während der Pressung die Luft mittels einer Pumpe abzusaugen. Da die abwechselnde Benutzung einer kalten und warmen Presse unbequem ist, preßt Gare (brit. Pat. 18174 v. J. 1910) von vornherein mittels einer Heißpresse. Damit jedoch der Kautschuk zunächst kalt gepreßt wird, ordnet er zwischen dem Kautschuk und der Presse Platten aus Papier oder Blech an, so daß die Hitze erst nach einer gewissen Zeit, während der die Luftauspressung erfolgt, auf den Kautschuk übertragen wird.

Abgesehen von den Formen, welche zur Herstellung einzelner Gegenstände dienen, werden mancherlei besondere Maschinen zur ununterbrochenen Fabrikation von Schläuchen, Strängen, Platten usw. benutzt. Nach Roux (D. R.-P. 190266, österr. Pat. 26473, brit. Pat. 16389 v. J. 1905, franz. Pat. 350113) wird der Kautschuk mittels eines Kolbens, der in einem Zylinder verschoben wird, durch ein langes rohrförmiges Mundstück hindurchgepreßt, das eventuell einen Dorn enthält und an den Preßzylinder angeschlossen ist. Dieses Mundstück ist unweit des Zylinders von einer Heizvorrichtung umgeben und nach dem Ende zu von einer Kühlvorrichtung. Zwischen beiden ist eine Einrichtung zum Einspritzen eines Schmiermittels vorgesehen. Der Kautschuk wird demgemäß gepreßt, erhitzt und abgekühlt, so daß der geformte Gegenstand völlig fertig die Maschine verläßt.

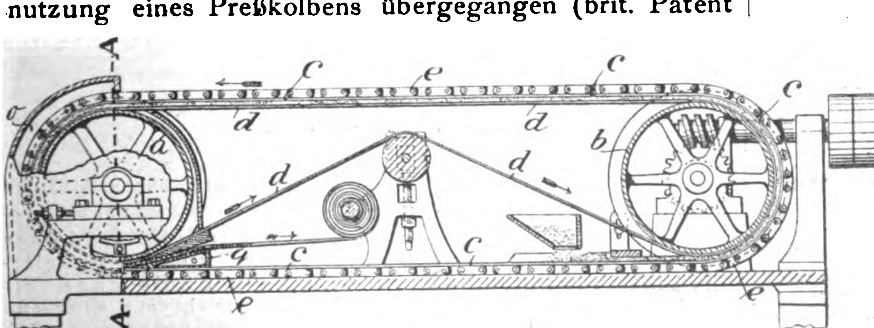
An Stelle eines Preßkolbens wendet Gare (brit. Pat. 15616 v. J. 1907, amerik. Pat. 1002667, schweiz. Pat. 45940 und franz. Pat. 392064, auch D. R.-P. 233001 und österr. Pat. 48054) die bei Schlauchpressen übliche Preßschnecke an, das Mundstück wird ebenfalls erhitzt und gekühlt. Damit die ausgepreßte Luft gut entweichen kann, ist der Preßzylinder mit mehreren feinen Querbohrungen versehen. Das Lückenprofil der Schnecke ist zweckmäßig dem Querschnitt des herzustellenden Gegenstandes gleich oder nähert sich diesem nach dem Auslaufende hin immer mehr, so daß die Formung schon in dem Preßzylinder beginnt.

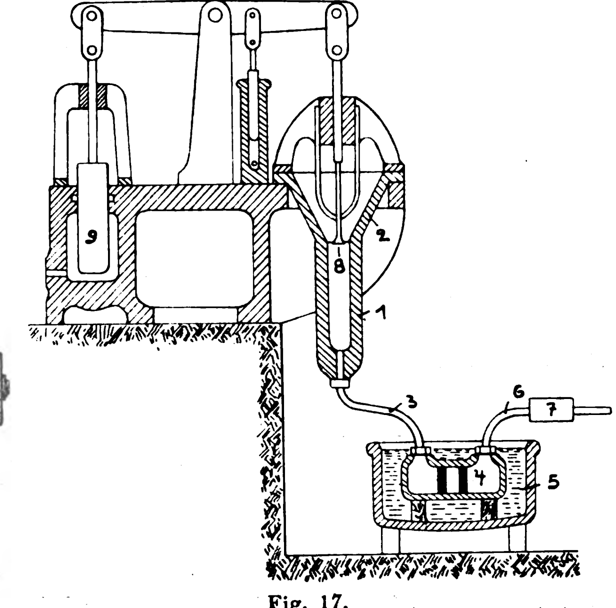
Zur Herstellung von Platten dient die in Fig. 14 dargestellte eigenartige Maschine von Gare (D. R.-P. 222380, brit. Pat. 3112 v. J. 1908, amerik. Pat. 986162, Schweiz. Pat. 47012 und franz. Pat. 399192). Zwei endlose Bänder c und d sind um zwei mit Flanschen versehene Trommeln a und b gelegt, das Band c umgibt ein Kettenriemen e. Das Kautschukpulver wird zwischen die Bänder c und d gebracht, von diesen mitgenommen, um die Trommel b geführt und hierbei stark gepreßt. Sodann gelangt es zur Trommel a, welche von einem Gehäuse o umgeben ist, das mittels Gasbrenner oder dergleichen geheizt wird. Die nunmehr fertige Platte passiert eine Kühlvorrichtung q und wird auf eine Rolle aufgewickelt. Man kann zwischen die Bänder eine Einlage mit einlaufen lassen und Muster durch Verwendung entsprechend ausgebildeter Bänder erhalten.

Bei neueren Maschinen ist Gare ebenfalls zur Benutzung eines Preßkolbens übergegangen (brit. Patent 19283 v. J. 1909, franz. Pat. 419550 und Schweiz. Pat. 52938, auch D. R.-P. 235573). Eine solche zeigt Fig. 15. Der Kolben 4, welcher mittels eines Kniehebelantriebes hin und her bewegt wird, arbeitet innerhalb einer Kammer 2, in welche der Kautschuk durch Trichter 3 eingeschüttet wird. Der Kolbenhub ist so bemessen, daß das vordere Kolbenende bei jeder Vorwärtsbewegung in die an der Kammer 2 befestigte Form 1 hineinragt. Da es eine genau in die Form passende Platte trägt, wird bei jedem Vorwärtshube ein gewisses Quantum Kautschuk in die Form gepreßt und der gesamte bereits vorhandene Forminhalt um ein entsprechendes Stück vorgeschoben. In dieser Weise wird das Material stark gepreßt und allmählich durch die Heizkammer 5 hindurch bewegt, bis es am Ende 6 als fertiger Strang heraustritt. Der Kolben kann auch an beiden Enden mit Formplatten versehen sein und mit zwei Kammern und Formen zusammenarbeiten. Zur Herstellung einzelner Gegenstände wird nach jeder Rückwärtsbewegung des Kolbens 3 (Fig. 16) aus einem Magazin 5 eine lose Formplatte 4 vor den Kolben gebracht, wo sie von Leisten 6 in der richtigen Stellung gehalten wird. Diese Platte wird bei der nächsten Vorwärtsbewegung des Kolbens zusammen mit dem vor ihr liegenden aus Schacht 1 herabfallenden Kautschuk in die Form 2 geschoben, so daß sich diese mit einzelnen, durch Metallplatten getrennten Kautschukkörpern füllt, die in der bekannten Weise behandelt werden.


Fig. 15. Fig. 16.

Der soeben beschriebenen Maschine ähnlich ist die von Lawes-Wittewronge (brit. Patent 25308 v. J. 1910 und Franz. Pat. 423965), sie ist in Fig. 17 veranschaulicht. Der vertikale Preßzylinder 1 ist mit einem Fülltrichter 2 versehen und steht durch Rohr 3 mit einem Erhitzer 4 in einem Oelbade 5 in Verbindung. An den Erhitzer schließt sich ein Rohr 6 an, das zum Mundstück 7 führt. Der Kautschuk wird durch den Kolben 8 komprimiert, welcher mittels des Druckwasserkolbens 9 bewegt wird.


Fig 1


Fig. 17.

Erwähnt sei schließlich noch die Vorrichtung von East (brit. Pat. 5349 v. J. 1911), bei welcher der Kautschuk durch einen geheizten Trichter hindurch der Preßkammer zugeführt wird, an die sich in der bekannten Weise die Form anschließt. Der Trichter enthält eine Rührvorrichtung, so daß der Kautschuk gut vorgewärmt wird.

Ebenso wie mit der Plattenmaschine von Gare (Fig. 14) durch Einlaufenlassen von Geweben oder dergleichen Gegenstände mit Einlagen hergestellt werden können, ist dies auch mit den Strangpressen möglich. East (brit. Pat. 5351 v. J. 1911) ordnet hierzu unterhalb der Form eine Stoffrolle an, von der ein Streifen durch einen Schlitz in die Form geführt und in dieser von dem Kautschuk mitgenommen wird. Hierbei findet eine starke Pressung zwischen Kautschuk und Gewebe statt, so daß beide fest aneinander haften. Auch Gare hat bei seiner Presse (Fig. 15) eine entsprechende Einrichtung vorgesehen (brit. Pat. 8298 v. J. 1911). Das Gewebe wird entweder durch einen Schlitz im Preßkolben und eine feste Führung in der Form zugeführt oder über eine am Ende der Form sitzende Rolle. Durch Teilung der Form am vorderen Ende mittels einer festen Platte, dem entsprechende Ausbildung des Preßkolbens und Anordnung von zwei Fülltrichtern ist die gleichzeitige Verarbeitung von zwei verschiedenen Massen möglich. Es können also auch Gegenstände geformt werden, die zum Teil aus Hart- und aus Weichkautschuk bestehen (z. B. Radreifen). In der letztgenannten Patentschrift ist eine solche Einrichtung angegeben.

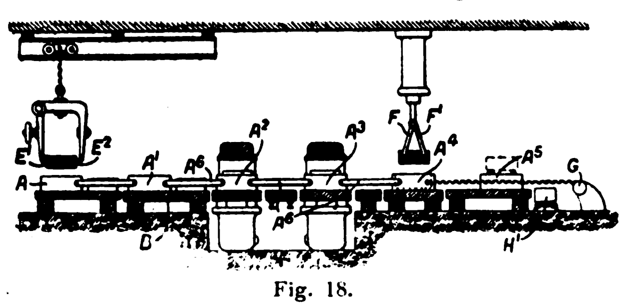


Fig. 18.

Ein kontinuierliches Arbeiten mittels einzelner Formen ermöglicht die Einrichtung gemäß Fig. 18 (D. R.-P. 244971, öst. Pat. 52000, amerik. Pat. 1009504, brit. Pat. 25307 v. J. 1910 und franz. Pat. 423966). Eine Reihe von Formen A bis A⁵ ist durch Zugstangen A⁶ miteinander verbunden und wird schrittweise über Tische B und zwei Pressen bewegt. Die Form A wird gefüllt und durch den von den Klammern E¹, E² gehaltenen Deckel verschlossen. Sie wird sodann durch Verschieben der ganzen Reihe mittels der Winde G auf den zweiten Tisch befördert, der geheizt ist, gelangt in derselben Weise zur ersten Presse in der die Pressung unter gleichzeitiger Erhitzung erfolgt und hierauf zur zweiten Presse, in der das Material unter Druck gekühlt wird. An der Stelle der Form A⁴ findet das Abheben des Deckels mittels der Greifer F, F¹ statt, worauf Form und Deckel nach Entfernung der Stangen A⁶ auf dem Wagen H zum ersten Tisch zurückbefördert werden, so daß nach Entleerung und Reinigung der Form der Arbeitsvorgang von neuem beginnt.

Referate.

Dr. Max Delpy: Das Thomsonsche Verdrängungsverfahren. (Zeitschr. f. d. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. 7. Jahrgang. Nr. 12, Seite 237.

Obwohl das Verfahren schon über 6 Jahre bekannt ist, hat es in keiner Weise die Verbreitung gefunden, die man ihm nach den von den Erfindern angegebenen Vorteilen mit Recht prophezeite. So ist z. B. in Deutschland in keinem einzigen Falle das Topfsystem oder gar das Nitrieren in Zentrifugen durch das Thomsonverfahren ersetzt worden. Das liegt, wie Verfasser darlegt, in folgenden Ursachen, die es allerdings mehr als begreiflich erscheinen lassen, daß die „älteren" Verfahren ihren Platz so leicht behaupten. Die Erfinder rühmen ihrem Verfahren folgende Vorteile gegenüber Topf- und Nitrierzentrifugennitrierung nach: 1. Belästigende Säuredämpfe treten fast gar nicht auf. 2. Bruch von Töpfen und Beschädigungen an Zentrifugen ausgeschlossen, da nur Pfannen verwendet werden. Zersetzungen des Nitriergutes in den Pfannen kommen nicht vor, wie dies oft bei Töpfen und Zentrifugen der Fall ist. 3. Die Apparatur ist ungemein einfach. Jede Maschinerie fällt fort. Die Zahl der mit Säure in Berührung kommenden Teile ist äußerst gering; daher geringer Verschleiß und wenig Reparaturen. 4. Der Verlust an Säure ist ganz minim, beträgt nur 14% konzentrierter Säure (auf Gewicht dargestellter Nitrozellulose berechnet) oder wie andere Angaben in der Literatur lauten: 0,4% Säureverlust auf Gesamtsäuregewicht bezogen. 5. Die Vorwaschung erfordert viel weniger Wasser. 6. Große Ersparnis an Arbeitslöhnen. 7. Hygienisches Arbeiten und geringe Verunreinigung der Wasserläufe durch Abfallsäure. Die in all diesen Punkten angeführten Vorteile kann Verfasser (bis auf Punkt 5) nach seinen Erfahrungen in der Praxis nicht nur nicht bestätigen, sondern er findet und belegt dies mit entsprechenden Daten, daß das direkte Gegenteil der Fall ist. Speziell interessant sind die Ausführungen über den Säureverlust, was für die Praxis wohl der Kardinalpunkt ist. An Hand von Daten, welche die Erfinder und später Chemiker, die mit dem Thomsonverfahren nitrierten, bekanntgegeben haben, zeigt er uns den wirklichen Säureverlust. Um die übertrieben günstigen Resultate zu widerlegen, braucht er nicht erst die Resultate aus seiner Praxis anzuführen, er rechnet lediglich die angegebenen Analysendaten in logischer Weise um. So kommt er zum Schluß, daß der Gesamtsäureverlust ca. 6—7% beträgt, während bei Nitrierzentrifugen weniger als die Hälfte hievon verloren gehen. Betreffs Gefährlichkeit und Abschleißen der Apparate etc. gibt Verfasser Daten aus seiner Praxis, die keinen Zweifel darüber lassen, daß das Thomsonverfahren in keiner Weise mit dem deutschen Nitriersystem in Nitrierzentrifugen sich vergleichen kann. Zersetzungen kommen infolge von Mischung von Säure und Wasser ziemlich häufig vor und haben in den meisten Fällen schon schwerwiegendere Folgen als Zersetzungen in Töpfen oder Zentrifugen. Die Belästigung durch Säuredämpfe ist viel erheblicher als bei Zentrifugen. An Arbeitslöhnen wird über das Doppelte ausgegeben. Die Abwässer sind, da mehr Säure verloren geht, auch säurereicher. — Dazu kommt noch, daß bestimmte Nitrozellulosen gar nicht dargestellt werden können. Zum Schluß werden noch die neuesten Ausführungen in Nitrierzentrifugen erwähnt. Das frühere Halslager, das sich verhältnismäßig rasch abnützte, ist durch ein doppeltes Halskugellager ersetzt. Die Schmiervorrichtung, die sich bei nachlässigem Arbeiten verstopfte, fällt ganz weg. Der Antrieb erfolgt neuerdings auch mittels Wasser, ebenso das Bremsen. Die Transmissionsanlage sowie die Riemen fallen dabei fort, an deren Stelle die Druckwasserleitung tritt. Der Betrieb ist dadurch äußerst vereinfacht. -y.

Bücher-Besprechungen.

Rubber Trade Directory of the World. 1912. Published by The India Rubber Publishing Co., Newyork. Price $ 3.— (geb.).

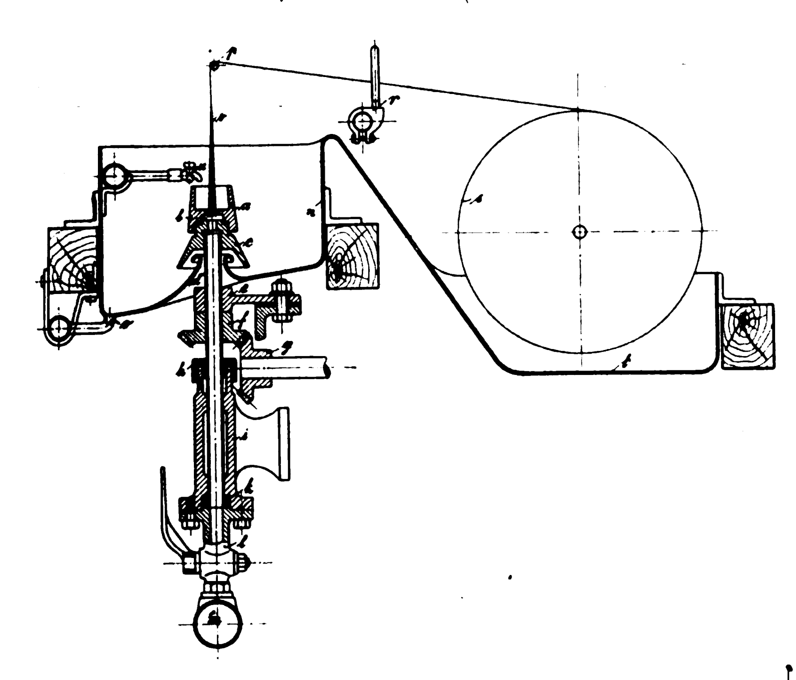
Vorliegendes, über 300 Seiten umfassende, sehr gut ausgestattete Buch gibt, nach Staaten geordnet, die Adressen von Gummiwarenfabriken, Gummiplantagen, Ausfuhr- und Einfuhrhäusern für Rohgummi, Maschinenfabriken für Gummiverarbeitung usw. Berücksichtigt sind die Firmen in den Vereinigten Staaten und Kanada, in Zentralamerika (Costa Rica, Guatemala, Nicaragua, Panama, Salvador), in Südamerika (Brasilien, Bolivia, Columbien, Ecuador, Peru, Venezuela), dann in Europa (Oesterreich-Ungarn, Dänemark, Frankreich und Kolonien, Deutschland, Italien, Niederlande und Kolonien, Norwegen, Portugal und Kolonien, Rußland, Spanien, Schweden, Schweiz, England), in Australien und Asien (Malayenstaaten, Japan). Der letzte Teil des Buches bringt eine Uebersicht der Fabrikmarken und Warenzeichen der Gummiwarenfabriken in den Vereinigten Staaten und Kanada.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent 249002 vom 17. VI. 1911. C. R. Linkmeyer in Hirschberg i. Schl. Vorrichtung zum gleichzeitigen Spinnen und Zwirnen von Kunstfäden in einem Arbeitsgange mittels sich drehender, mit einer Spinndüse versehener Hohlspindel. Die Vorrichtung besteht aus einer aufrecht stehenden hohlen Spindel, welche in Drehung versetzt wird. An dem nach oben gerichteten Ende dieser Spindel befindet sich die





Spinndüse und oberhalb davon, ebenfalls mit der Spindel verbunden, der Behälter, welcher das Fällbad aufnimmt. Behälter und Spinndüse müssen die Drehung der Spindel mitmachen und sind durch geeigneten Bau so ausgeführt, daß sie leicht beim Wechsel der Spinndüse abgenommen werden können. Die Anordnung eines besonderen Fällbadbehälters fällt daher hier fort. Der Arbeitsgang ist folgender: Die in dem Rohre m unter Druck stehende Spinnmasse durchläuft die hohle Spindel d und tritt in Form von Fäden aus den Oeffnungen der Düse b, welche den Boden des Behälters a bildet. Durch das in dem Behälter a vorhandene Fällmittel werden die gedrehten Fäden sofort erhärtet. Die Fäden werden dann über einen Glasstab p mittels einer Wickelspule s gezogen. Durch den Fadenführer r werden die Fäden auf der Wickelspule s in regelmäßigen Lagen geordnet. Durch ein Rohr und daran angeschlossene kleine Hähnchen u läuft dem sich drehenden Flüssigkeitsbehälter stets eine geeignete Menge Ersatzflüssigkeit zu. Beim Auswechseln der Spinndüse wird dieses Hähnchen geschlossen, so daß der Zulauf aufhört, ebenfalls wird der Spinnmassenhahn l bei diesem Vorgang geschlossen. Die verbrauchte Fällflüssigkeit sowie auch etwaige Fadenreste werden durch den Behälter nach außen geschleudert und durch einen Schutzkasten n aufgefangen. Aus diesem läuft die Fällflüssigkeit mittels Rohre zu einem gemeinsamen Behälter, in welchem die Fällflüssigkeit wieder regeneriert und dem Arbeitsgange wieder zugeführt wird. S.

D. R.-Patent 250357 vom 15. X. 1911. E. G. Legrand in Paris. Verfahren zur Herstellung alkalischer Fällungsbäder für kupferoxydammoniakalische Zelluloselösungen bei der Erzeugung von künstlichen Seidenfäden, Films, Bändern u. dgl. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß durch Zusatz von Diastaselösungen zu Aetzalkalilaugen ein ganz besonders wirksames Fällungsbad gebildet wird. Die vorteilhafte Wirkung der Diastase beruht darauf, daß sie schon in verhältnismäßig geringen Mengen zugesetzt die koagulierende Wirkung des Fällungsbades sowohl verstärkt als auch nachhaltiger macht. Infolgedessen erhält man damit einen Faden von erheblich größerer Elastizität und Festigkeit als bei Verwendung von alkalischen Fällungsbädern allein oder mit Zusatz von Glukose, Saccharose o. dgl., was wiederum die Herstellung feinerer Fäden ermöglicht. Vergleichende dynamometrische Versuche haben beispielsweise ergeben, daß die bei Verwendung eines mit 4 Prozent Diastase versetzten konzentrierten alkalischen Fällungsbades erhaltene Seide eine mittlere Elastizität von 22 Prozent aufwies, wohingegen die mit Natronlauge allein von gleicher Konzentration erhaltene nur eine mittlere Elastizität von 14 Prozent und die bei Zusatz von 8 Prozent Saccharose enthaltene eine solche von 17 Prozent besaß. Des weiteren hat sich gezeigt, daß die koagulierende Wirkung eines alkalischen Fällungsbades durch Zusatz von Diastase derart verstärkt wird, daß die Konzentration des alkalischen Fällungsbades wesentlich verringert werden kann. Während man bei Verwendung eines alkalischen Fällungsbades ohne Zusätze oder bei einem solchen mit Zusätzen von Saccharose, Glyzerin o. dgl. mindestens eine Lauge von 35 Prozent NaOH-Gehalt anwenden muß, wenn die Fällung genügend rasch und vollständig sein soll, um den Faden ohne Schaden verspinnen zu können, man jedoch in der Regel mit einer Lauge von 40 Prozent Aetznatrongehalt arbeitet, erzielt man bei einem Zusatz von 3—4 Prozent Diastase schon mit einem Fällungsbad von nur 19 Prozent Aetznatrongehalt eine vollkommene Fällung und einen Faden von höherer Elastizität als bei Verwendung eines 40 Prozent NaOH-haltigen Fällbades mit einem Zusatz von 8 Prozent Saccharose. Beispielsweise wurde mit einem 19 Prozent Aetznatron enthaltenden Fällbad unter Zusatz von 3,7 Prozent Diastase eine Seide von 130 Deniers mit einer durchschnittlichen Elastizität von 21,5 Prozent erzielt. Da die Diastase im Gegensatz zu den bisher verwendeten Reduktionsmitteln von Aldehyd- oder Ketoncharakter sich in alkalischer Lösung bei Temperaturen oberhalb 50° C. zu zersetzen beginnt und damit an Wirksamkeit abnimmt, so muß die Temperatur des Fällbades zweckmäßig zwischen 40 und 45° C. gehalten werden und darf 50° nicht übersteigen. Dies ist aber für die Qualität der erhaltenen Seide nur vorteilhaft, da hohe Temperaturen schädlich sind. S.

Französisches Patent 15413, Zusatz zum französischen Patent 436590. A. Boisson. Verfahren zum Koagulieren von Zelluloseexanthogenatlösungen. Das Verfahren des Hauptpatentes (vergl. Kunststoffe, 2. Jahrgang, Nr. 12, S. 235) wird dahin abgeändert, daß ein Bad von irgend einem Sulfat und danach ein Bad einer von Schwefelsäure verschiedenen Säure angewendet wird. S.

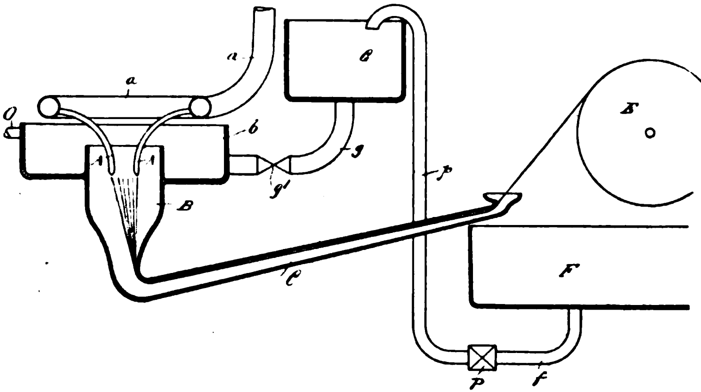
Französisches Patent 440907. E. de Haën, Chemische Fabrik List. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden mittels Kupferoxydammoniakzelluloselösungen. Bekanntlich wirken alkalisch gemachte Salzlösungen auf Kupferoxydammoniakzelluloselösungen fällend. Aber die erhaltenen Fäden genügten in nur beschränktem Maße den gestellten Anforderungen, sie waren infolge ihrer geringen Biegsamkeit und Festigkeit nicht in allen Zweigen der Textilindustrie verwendbar. Nach der vorliegenden Erfindung wird zu alkalischen Salzlösungen, z. B. von Salpeter, Nitrit in genügender Menge zugesetzt. Dadurch wird nicht nur die Fällkraft beträchtlich erhöht, das erhaltene Produkt hat vor allem auch eine Festigkeit und Elastizität in feuchtem wie in trockenem Zustande, wie sie durch Fällen mit anderen kombinierten Salzlösungen, auch mit Säuren oder Alkalien, nicht erhalten werden kann. Das Fällbad kann z. B. bestehen aus 25,0 kg Natronsalpeter, 15,0 kg Natriumnitrit, 5,5 kg Natronhydrat, 55,5 kg Wasser. Mit Präzionsinstrumenten ausgeführte Messungen ergeben, daß mit diesem Fällbad hergestellte Fäden in allen Fällen eine um 50 Prozent höhere Festigkeit und Elastizität hatten als die nach den besten bekannten Verfahren erhaltenen Fäden. Nach dem vorliegenden Verfahren erzeugte Fäden zeigten eine Elastizität von 236 mm auf 1 m Fadenlänge, während mit 30prozentiger Schwefelsäure gefällte Fäden 128 mm, mit 40° B. starker Natronlauge gefällte Fäden 162 mm und mit alkalischer Kochsalzlösung gefällte Fäden 104 mm Ausdehnung ergaben. Die mit dem angegebenen Bade erzeugten Fäden nehmen außerdem schnell und gleichmäßig Farbstoffe auf, ihre wertvollste Eigenschaft ist aber, daß sie auch in der Weberei verwendet werden können. S.

Französisches Patent 441063. E. de Haën, Chemische Fabrik List. Verfahren zur Herstellung spinnbarer beständiger Lösungen für Kunstfäden. Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak sind bekanntlich sehr empfindlich gegen höhere Temperatur und müssen daher unter Kühlung hergestellt und aufbewahrt werden. Durch Zusatz von Zucker, Dextrin, gebleichten Reisschalen, organischen Säuren oder Salzen kann man bei gewöhnlicher Temperatur Lösungen von Zellulose in ammoniakalischem Kupferoxyd herstellen, die ohne besondere Kühlung haltbar sind. Da jedoch diese immerhin wertvollen Zusatzstoffe in ziemlich beträchtlichen Mengen angewendet werden müssen, so verteuern sie das Verfahren erheblich. Es wurde gefunden, daß, wenn man strohige Abfälle mit geeigneten Flüssigkeiten extrahiert und diesen Extrakt der Kupferoxydammoniaklösung zusetzt, man Lösungen erhält, die mit oder ohne Zellulose unbegrenzt haltbar sind und ohne Veränderung Temperaturen bis 50° vertragen. Man vermeidet so vollständig die Benutzung von Eismaschinen und Kühlanlagen. Das Verfahren wird z. B. in folgender Weise ausgeführt: Mit der Natronlauge, die zur Herstellung der Kupferoxydammoniaklösung aus Kupfersalz, Ammoniak und fixem Alkali dient, extrahiert man zunächst eine geringe Menge der genannten Pflanzenstoffe, die nicht mehr als 1 pCt. vom Gewicht der Lösung zu betragen braucht, und benutzt den erhaltenen Auszug zur Herstellung der ammoniakalischen Kupferlösung. 25 kg Kupfersulfat werden in 90—95 kg Ammoniak gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 45 kg Natronlauge von 21°, mit denen man ungefähr $^1/_2$—1 kg strohiger Abfälle bei 15—20° etwa eine halbe Stunde extrahiert hat. Dann rührt man gut um und die Lösung ist fertig. Zu der Lösung gibt man die Zellulose, sofort oder erst unmittelbar vor dem Gebrauch. Die Lösungen sind wochen- und selbst monatelang haltbar, nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch in geheizten Räumen. Sie haben nach dieser Zeit dieselben Eigenschaften wie frisch bereitete Lösungen. Die aus ihnen erhaltenen Fäden besitzen eine beträchtliche Elastizität und einen sehr bemerkenswerten Seidenglanz. Zur Fällung der Fäden kann jedes der bekannten Mittel dienen. S.

Französisches Patent 441606. E.-M.-S. Galibert. Neues Verfahren zur Herstellung löslicher Seide. Entschälte oder nicht entschälte Seide quillt bekanntlich unter der Einwirkung von Alkalien beträchtlich auf und wird durchscheinend. Erhitzt man, so wird die Reaktion beschleunigt und die Seide wird tiefgehend verändert. So behandelte Seide verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff und liefert eine viskose Flüssigkeit, deren Viskosität proportional ist der Menge der verwendeten Seide und des zur Behandlung der Alkaliseide benutzten Schwefelkohlenstoffs. In dem Produkt liegt eine neue Verbindung und nicht eine einfache Lösung vor. Zur Ausführung des Verfahrens nimmt man rohe oder entbastete Seide und imprägniert sie mit Natronlauge, die 10—30 Gewichtsprozente Na_2O enthält. Nach 2—10stündigem Stehen mit oder ohne Rühren wird

das Produkt abgepreßt oder abgeschleudert, so daß noch mindestens die gleiche Menge Alkalilösung in dem Produkte verbleibt. Dann wird das Produkt zerkleinert und mit flüssigem oder gasförmigem Schwefelkohlenstoff behandelt. Nach 2 bis 4 Stunden je nach der Temperatur ist die Reaktion beendet und das Produkt kann in Wasser gelöst werden. Die Lösung kann unter geeigneten Bedingungen zu feinen Fäden versponnen oder auf Häutchen verarbeitet oder zum Ueberziehen von Fäden oder Geweben verwendet werden. S.

Amerikanisches Patent 1022097. C. R. Linkmeyer in Bremen. Verfahren zur Herstellung feiner künstlicher Fäden. Bei der Herstellung feiner Kunstfäden durch Fällen von Kupferoxydammoniakzelluloselösungen werden bisher zwei Verfahren innegehalten. Bei dem einen wird nur eine sehr stark wirkende Fällflüssigkeit benutzt, in der der Faden sofort durch und durch koaguliert wird; man nennt dies das direkte Verfahren. Bei dem anderen Verfahren werden zwei getrennte Fällflüssigkeiten von verschiedener Stärke benutzt, in dem ersten schwächeren Bade wird der Faden nur teilweise koaguliert, er erhält nur geringe Stärke und ist noch sehr dehnbar, so daß er zu einem dünnen Faden ausgezogen werden kann, worauf er in das zweite konzentrierte Bad kommt, in dem er fertig koaguliert wird. Beide Verfahren haben große Nachteile. Bei dem direkten Verfahren muß der Faden aus sehr feinen Oeffnungen, etwa von der Größe des gewünschten Fadens, austreten. Diese feinen Spinnöffnungen geben leicht zu Betriebsstörungen Anlaß. Bei dem mit zwei Flüssigkeiten arbeitenden Verfahren können die Spinnöffnungen allerdings größer sein, da der halbstarre Faden in dem ersten Bade zu der gewünschten Dicke ausgezogen wird. Aber hier ist es schwer, den empfindlichen halbstarren Faden in das zweite Bad zu bringen. Es wurde nun gefunden, daß Kupferoxydammoniakzelluloselösungen von hoher Viskosität in einem und demselben Bade



zu feinen Fäden ausgezogen und vollkommen gehärtet werden können, so daß die Fäden sofort gespult werden können, ohne ein zweites Bad passieren zu müssen. Der richtige Grad der Viskosität wird daran erkannt, daß die Spinnmasse an der Luft zu Fäden von über 50 cm Länge ausgezogen werden kann. Besonders geeignet sind Lösungen, die neben Zellulose andere Stoffe pflanzlichen Ursprungs, z. B. andere Kohlehydrate, enthalten, der Gehalt der Lösung an Ammoniak wird niedriger gehalten als dem Gewicht der gelösten Zellulose entspricht. Das Bad muß so konzentriert gehalten werden, daß der aus der Spinndüse austretende Faden ohne zu reißen durch die ersten 10 cm des Fällbades geführt werden kann. Ein Bad aus kaustischem Alkali und Alkalichlorid kann verwendet werden, doch können auch alle anderen für diesen Zweck bekannten Fällbäder Anwendung finden, z. B. Natronlauge, zuckerhaltige Natronlauge, Kalziumsaccharat, Glyzerinschwefelsäuren usw. Eine zu verspinnende Lösung wird aus einem in der Zeichnung nicht dargestellten Behälter durch das Rohr a den Spinnöffnungen A zugeführt. Sie tauchen in den Trichter B, der nach oben offen ist und sich in das schwach nach oben gerichtete, etwa 1 m lange Rohr C fortsetzt. Die Spinnöffnungen sind 0,35 bis 0,4 mm weit. Dem erweiterten Teile b des Spinntrichters läuft dauernd soviel Fällflüssigkeit zu, daß die aus den Spinnöffnungen austretenden Fäden fortgeführt, feiner ausgezogen und der Rolle E zugeleitet werden. Die Fäden werden sofort koaguliert in der Feinheit, in der sie erhalten werden und werden ohne Verlust aufgespult. Die Koagulierflüssigkeit ist in dem Behälter F enthalten, sie wird durch die Pumpe P und das Rohr p dem Behälter G zugeführt und gelangt dann durch das Rohr g und das Ventil g' nach b, wo sie durch den Ueberlauf O auf konstanter Höhe gehalten wird. Es kann auf diese Weise ein Faden von 35 m Länge in 1 Minute gesponnen werden. Die zu verspinnende Lösung kann enthalten 150 g Zellulose und etwa 135 g Ammoniak im Liter, die Fällflüssigkeit kann auf 100 l Wasser 1 Liter Natronlauge von 38° B und 4 kg Kochsalz enthalten. Die Fäden werden ohne weitere Behandlung gewaschen, gesäuert, gezwirnt und getrocknet. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 249535 vom 2. XI. 1910. Internationale Zelluloseester-Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen aus Formylzellulose oder Zellulosephosphoformiat. Es hat sich gezeigt, daß die neuerdings z. B. aus Kunstseideabfällen ohne Verwendung eines besonderen Kondensationsmittels hergestellten Zelluloseformiate, oder auch die mittels Ameisensäure und Phosphorsäure gewonnenen sauren Ester im Gemisch mit Kampfer oder den bekannten Kampferersatzmitteln unter gewissen Bedingungen geeignet sind, Massen zu liefern, die in bezug auf Billigkeit und Feuersicherheit allen Anforderungen entsprechen. — Fällt man eine Lösung von Formylzellulose oder Zelluloseformylphosphat in Ameisensäure, direkt wie sie durch Lösen von Zellulose entsteht oder entstanden ist, mit Azeton, so entstehen lediglich flockige Niederschläge; gibt man aber Amylazetat, Amylformiat oder Alkohol (Methyl- oder Aethylalkohol, rein oder mit Wasser verdünnt) oder ein Gemisch von Kohlenwasserstoff und Alkohol (Spiritus) zu, so scheidet sich sofort eine zähe Masse am Boden des Gefäßes ab. Die überstehende Flüssigkeit gießt man ab und wäscht mit etwas Fällmittel nach. Beim Rühren schwitzt die Masse noch weitere Mengen Flüssigkeit aus. Zuletzt bleibt eine halbfeste, glasklare, gallertige Masse, die sich in diesem Zustand mit größter Leichtigkeit mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln, wie z. B. Triphenylphosphat usw. mischen läßt. Das Gemisch erstarrt schließlich zu einer festen, durchsichtigen Masse, die in der in der Zelluloidfabrikation üblichen Weise weiter verarbeitet wird. K.

D. R.-Patent Nr. 249802 vom 25. XII. 09. Dr. Paul Alexander in Charlottenburg. Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften der aus Lösungen gewonnenen Kautschukmasse. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, Kautschukmassen, die aus Lösungen gewonnen sind, in ihren Eigenschaften günstig zu beeinflussen, d. h. „nervig" zu machen. Das Verfahren besteht darin, daß die schmierigen Kautschukmassen längere Zeit erhitzt werden, wobei, falls erwünscht, Druckverminderung angewendet werden kann. Auch ist es in vielen Fällen zweckmäßig, während der Gesamtdauer des Erhitzens oder während eines Teiles dieser Dauer, die Kautschukmassen mechanisch durchzuarbeiten, was beispielsweise in einer Knetmaschine geschehen kann. Die Temperatur schwankt je nach den in Betracht kommenden Verhältnissen innerhalb weiter Grenzen. In den meisten Fällen haben sich Temperaturen in der Nähe von 100° C. bewährt. Selbstverständlich darf bei der Erhitzung nicht so hoch gegangen werden, daß der Zerfall des Kautschuks durch Wärmewirkung beginnt. Dies ist bei vulkanisiertem Kautschuk bei Temperaturen in der Nähe von 200° der Fall. Die Dauer der Erhitzung ist abhängig von dem gewünschten Festigkeitsgrade. Es ist zweckmäßig, Kautschukmassen, welche nach dem vorliegenden Verfahren behandelt werden sollen, erst von den anhängenden Wasser- oder Lösungsmittelresten in geeigneter Weise zu befreien.

Beispiel: Kautschukabfälle, etwa zerkleinerte alte Gummischuhe, werden mit einem Lösungsmittel, beispielsweise Steinkohlenteeröl, behandelt. Die abgezogene Lösung wird durch Destillation mit Wasserdampf vom Lösungsmittel befreit, worauf eine schmierige, mit Wasser durchsetzte Kautschukmasse zurückbleibt. Diese Masse wird in einem Gefäß mit Dampfmantel, in welchem Dampf von etwa 3 Atm. Spannung eingeleitet wird, erhitzt. Zweckmäßig wird die Erhitzung in einer mit entsprechendem Dampfmantel versehenen Knetmaschine vorgenommen. Nach etwa fünfstündigem Erhitzen hat der Kautschuk erheblich an Festigkeit, „Nervigkeit", gewonnen, nach fünfzehnstündigem Erhitzen haben diese Eigenschaften weiter zugenommen. Eine derartige Erhitzungsdauer ist im allgemeinen genügend; bei erheblich längerem Erhitzen nimmt die Festigkeit des Kautschuks in einer Weise zu, die ihn für viele Zwecke wieder ungeeignet macht. K.

D. R.-Patent Nr. 249868 vom 24. X. 1911. Francis Edward Matthews und Edward Halford Strange in London. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Massen. Die vorliegende Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von Kautschuk und kautschukähnlichen Stoffen aus Divinyl, Isopren, Homologen oder Abkömmlingen dieser Kohlenwasserstoffe, welche allgemein die Gruppe $C = C - C = C$ enthalten, durch Einwirkung von Alkalimetall, Erdalkalimetall, einer Legierung, Mischung, eines Amalgams der angeführten Metalle miteinander oder mit anderen Metallen. Namentlich sind metall. Natrium oder metall. Kalium zur Ausführung des beanspruchten Verfahrens geeignet. Man kann die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur ausführen. Sie wird aber durch die Wärme noch begünstigt. Beispielsweise verläuft die Reaktion schneller bei warmem oder heißem Wetter als an kalten Tagen. 20 Gewichtsteile Isopren werden mit einem Gewichtsteil metallischen Natriums zusammengebracht. Eine geringe Menge des Natriums geht in Lösung. Nach einiger Zeit verdickt sich die Flüssigkeit. Beim weiteren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Masse fest. Dieses Festwerden tritt schneller ein, wenn Wärme angewendet wird. Die gebildete feste Masse kann von den unpolymerisierten Anteilen getrennt werden. Es kann dies beispielsweise durch Destillation mit Dampf oder durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Azeton, erfolgen. Die erhaltene feste Masse besitzt die Eigenschaften von natürlichem Kautschuk. An Stelle von Isopren können Homologe oder Abkömmlinge des Isoprens verwendet werden. Man kann auch Divinyl oder ein Homologes oder Derivat des Divinyls verwenden. An Stelle von Natrium kann ein anderes Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall oder eine Legierung, Mischung, oder Amalgam dieser Metalle miteinander oder mit anderen Metallen verwendet werden. K.

D. R.-Patent Nr. 250281 vom 6. VIII. 1910. Firma S. Diesser, Chem. Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie in Zürich. Verfahren, um dem aus



der Lösung von Albumin in Ameisensäure erhältlichen Produkt elastische Eigenschaften zu verleihen. Es ist bekannt, daß Ameisensäure Albumin schon in der Kälte zu lösen vermag. Der beim Verdunsten der Säure verbleibende Rückstand ist wasserlöslich, hat aber die Eigenschaft, beim Trocknen spröde zu werden. Man hat versucht, diesem Körper durch die verschiedensten Zusätze die mangelnde Elastizität zu geben. Dabei hat sich ergeben, daß die aus der Einwirkung von Formaldehyd auf Phenole entstehenden Kondensationsprodukte hierzu ganz besonders geeignet sind. Läßt man eine Lösung von Albumin in Ameisensäure auf einer Glasplatte über dem Wasserbad verdunsten, indem man gleichzeitig die geeigneten Maßnahmen ergreift, um die Bildung der oben erwähnten Kondensationsprodukte hervorzurufen, so erhält man durchsichtige, wasserunlösliche, zugleich aber auch elastische Häutchen. Die Beobachtung läßt sich in einer Reihe von Industrien verwerten, so unter anderem in der Textilindustrie, der Papierfabrikation, der Fabrikation von Films usw. Beispiel. 2 g einer zehnprozentigen Lösung von Eieralbumin in Ameisensäure (1,22) versetzt man mit einem Tropfen Phenol und einem Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Oxalsäure in Ameisensäure (1,22). Man läßt die Ameisensäure verdunsten durch Verdampfen auf dem Wasserbad, legt das abgezogene Häutchen zunächst bei Zimmertemperatur 3 Minuten in Formalin, erhitzt hierauf während 3 Minuten im Wasserbad und spült schließlich in kaltem Wasser längere Zeit nach. Die Mengenverhältnisse von Phenol, Oxalsäure, Formalin, auch die Versuchsanordnung als solche (z. B. läßt sich die Ameisensäure auch chemisch binden), können geändert werden. K.

D. R.-Patent Nr. 250282 vom 20. VII. 1911. Joseph Metz in Wien. Verschlußkapseln, die in angefeuchtetem Zustande auf die Gefäßverschlüsse aufgebracht werden und diese nach dem Trocknen luftdicht abschließen. Das Verfahren zur Herstellung dieser Kapseln ist folgendes: Eine vollständig weiße und völlig trockene Gelatine wird mit 9 Teilen Wasser 24 Stunden geweicht, mit 20 Prozent einer 2-prozentigen Alaunlösung versetzt, auf ein Wasserbad gebracht und bei 80° C. auf die Hälfte des Gesamtgewichtes unter beständigem Umrühren und Abschäumen eingedampft, so daß die ganze Masse in allen Teilen homogen erscheint. Während weiterer 2 Stunden ist die Masse auf dem Wasserbade bei 50° C. zu belassen, um die event. noch vorhandenen Luftbläschen zu entfernen. Hierauf werden 0,5 Prozent Glyzerin und 2 Prozent einer hellen spirituösen Harzlösung beigemengt, die Masse beliebig mit einer giftfreien Anilinteerfarbe gefärbt und in die bereitstehenden Preßformen gegossen. Bei weißen Kapseln werden 5 Prozent gefällter kohlensaurer Kalk mit Glyzerin zu einem Teig verrieben und der Masse beigemengt. Nach dem Erkalten werden die Kapseln zweckmäßig auf rotierenden Trockengestellen bei 20° C. rasch getrocknet, um ein Verziehen zu vermeiden. Nach völliger Trocknung, was je nach Größe der Kapseln innerhalb 6 bis 12 Stunden erfolgt sein muß, bringt man die Kapseln in eine Härte- und Imprägnierungslösung, welche aus 15 Teilen Alaun, 10 Teilen Alkohol, 15 Teilen Formaldehyd und 60 Teilen Wasser besteht, worin die Kapseln 6 bis 8 Stunden verbleiben, um hierauf in gleicher Weise, wie oben, getrocknet zu werden. Nun sind die Kapseln zum Versand bereit. Sie können in dieser Beschaffenheit jahrelang aufbewahrt werden, ohne daß sie an ihrer Brauchbarkeit einbüßen oder in ihrem Aussehen sich verändern würden. Um die Kapseln verwendungsfähig zu machen, genügt es, diese 2 Stunden vorher in eine 5-prozentige Formaldehydlösung zu bringen, worauf die Kapseln wieder weich und elastisch werden und auch bleiben, solange sie in dieser Lösung liegen. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 53849. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Isopren wird mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln auf Temperaturen unter 250° C. erwärmt. K.

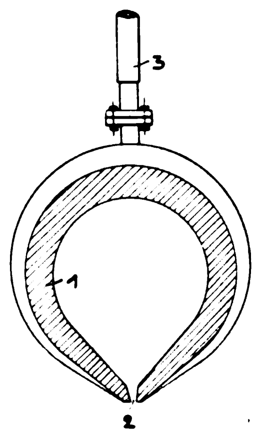
Oesterreichisches Patent Nr. 53852. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten durch Polymerisation von Isopren oder seinen Homologen. Die Polymerisation wird unter Zusatz sehr geringer Mengen Schwefel bewirkt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 53855. Francis Edward Matthew und Edward Halford Strange in London. Verfahren zur synthetischen Darstellung von Kautschuk oder ähnlichen Stoffen. Ein Alkali- oder Erdakalimetall oder eine Legierung, ein Gemenge oder Almagam eines dieser Metalle wird auf Divinyl oder Isopren, ein Homologes oder Derivat derselben, gegebenenfalls in Gegenwart eines anderen Metalles bezw. einer anderen Legierung zur Einwirkung gebracht. K.

Schweizerisches Patent Nr. 54510. Georges Reynaud in Paris. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. Man läßt auf von nichtvulkanisiertem Kautschuk absorbiertes Terpentinöl in der Kälte zunächst sehr verdünnte Schwefelsäure und dann nach und nach Schwefelsäure steigender Konzentration (bis 60° Bé.) einwirken. K.

Französisches Patent Nr. 440173. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Herstellung kautschukähnlicher Substanzen. Isopren oder seine Homologen werden in Gegenwart von Sauerstoff entziehenden Substanzen (Cersulfat, die blauen Vanadinsalze, oxydable Metalle wie Natrium usw.) polymerisiert. K.

Französisches Patent Nr. 438776. Jaques-Edwin Brandenberger in Frankreich. Gießbehälter für Films. Der rohrförmige Behälter 1 mit dem Ausflußschlitz 2 ist um zwei an den Stirnwänden sitzende Zapfen drehbar, so daß der Schlitz 2 nach oben gebracht werden kann. Durch Rohr 3 tritt Druckluft in den Behälter 1 hinein und treibt die Gießmasse zum Schlitz 2 heraus. H.



Französisches Patent Nr. 439651. Henri Morin. Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse. Man mischt Pfeifenton, Asbest, Schwefel und Leinöl, erhitzt das Gemisch eine oder mehrere Stunden auf 220—230° C. und läßt es alsdann allmählich erkalten. K.

Französisches Patent Nr. 440133. Gustav Koller. Herstellung von Zellulosegemische. Azetylierte Zellulosen oder Gemische von Zelluloseazetaten mit anderen Zelluloseestern werden in Gegenwart von Kampferersatzmitteln (mono- oder polyhydrorylierte Phenole) mit Trichloraethylen oder Perchloraethylen behandelt. Man erhält so Lösungen, gelatinöse oder feste Massen; die Lezteren sind fest, hart, durchsichtig und elastisch. K.

Französisches Patent Nr. 440348. Albert Duprat. Verfahren zur Herstellung von künstlichem, geformtem Holz. Man mischt Holzmehl und heißen Kaseinleim und formt die erhaltene Masse. K.

Französisches Patent Nr. 440520. Société Française pour la Fabrication de Bébés-Jonet. Plastische Masse zur Herstellung von Kinderspielzeug. Man mischt Fasern (aus Papier erhalten) mit Holzmehl trocken und mit flüssigem Leim und einem anderen (vegetabilischen) Leim. K.

Französisches Patent Nr. 440865. John Stuart Campbell. Behandlung von Algen zwecks Herstellung von künstlichem Kautschuk, Kunstleder u. dgl. Man kocht Algen mit Ammoniak unter Zusatz eines Oeles eines Holzextraktes, von Bichromat (Kali-) und Schwefel und eventuell eines Füllmittels, worauf man das Gemisch vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 440955. Compagnie Française du Celluloid. Unentzündbare plastische Masse. Die Masse wird erhalten durch Mischen bestimmter Mengen Azetylzellulose und eines Mono-, Di- oder Triderivates des azetylierten Glyzerids unter Zusatz von Chlormagnesium, Kresoltriphenylphosphat und Flüssigkeiten wie Azeton, Alkohol und Aethantetrachlorid. K.

Französisches Patent Nr. 441017. Jonas Walter Aylsworth. Phenolkondensationsprodukt. Man läßt eine Methylenverbindung z. B. Formaldehyd durch ein Phenolharz absorbieren und erhitzt bis die Reaktion eintritt und ein unschmelzbares Produkt entsteht. K.

Französisches Patent Nr. 441146. Paul Alfred Cattaert. Zellulosehäutchen für photographische und kinematographische Zwecke, Modeartikel, Kartonage u. dgl. Die Zellulose wird innig mit einem Zelluloseester gemischt, indem man das Häutchen in eine Benzol-Essigsäureanhydridlösung oder Azetylchloridlösung taucht, der ein wenig Schwefelsäure oder Zelluloseester beigefügt ist. Dann wird das Häutchen mit Benzin, Alkohol, Essigester, Azeton oder Amylazetat gewaschen mit einer dünnen Schicht von Zelluloid oder Zelluloseazetat (eventuell ein Gemisch mit wenig Zitrat) überzogen und endlich getrocknet zwischen 60° und 70° C. K.

Französisches Patent Nr. 441152. Portolac Holzmasse G. m. b. H. Verfahren zur Herstellung künstlicher Massen aus Holzmehl u. dgl. Man behandelt Holzmehl zunächst mit Alkalilösungen zwecks Extraktion von Harz und Gummi, worauf man diese Lösungen mit dem extrahierten Holzmehl mischt und die Flüssigkeit aus dem Gemisch entfernt. K.

Französisches Patent Nr. 441204. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von vulkanisiertem Kautschuk ähnliche Substanzen. Die durch Polymerisation von α-γ-Butadien oder seiner Homologen in Gegenwart Sauerstoff entziehender oder aufnehmender Substanzen erhältlichen kautschukähnlichen Massen werden in der für natürlichen Kautschuk üblichen Weise vulkanisiert. K.

Französisches Patent Nr. 440717. The Bourne Rubber Company Limited. Verfahren zur Behandlung von Kautschuk oder anderer analogen Substanzen oder von Vulkanit oder dergl. Die genannten Substanzen werden bis zum Schmelzen des Kautschuks erhitzt (300° C. etwa), worauf man sie zu einer plastischen und viskosen Masse erkalten läßt, dann mischt man Schwefel und eventuell Füllstoffe zu und formt und vulkanisiert. K.

Britisches Patent Nr. 3042/1912. Dr. Otto Eberhard in Heidenau bei Dresden. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Zellulosexanthogenat. Bei der Herstellung dieser Massen wird die Koagulation des Xanthogenats in einem erhitzten Druckkessel vorgenommen und dabei ein die Expansion der eingeschlossenen Gase überwindender Druck aufrechterhalten. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1022617. Otto Wintermeyer in Leverkusen bei Köln (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld). Vorrichtung zur Herstellung photographischer Films. Die Vorrichtung besteht aus einer drehbaren Trommel mit innerer zur kontinuierlichen Filmbildung eingerichteter Oberfläche und offenen Enden, einer Heizvorrichtung für die Trommel, einer Vorrichtung zum Aufbringen von Material auf die (innere Oberfläche) und einer die rotierende Trommel aufnehmenden Kammer. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 384. Glutrin (Teer, Pflanzenteer oder Holzteer). Zollsatz 28 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Glutrin (Teer, Pflanzen- oder Holzteer) bezeichnete Ware, deren Herstellungsland unbekannt ist, stellt sich als eine zähe, braunschwarze Flüssigkeit dar. Sie läßt sich mit Wasser in jedem Verhaltnis mischen. Auf Zusatz von Weingeist entstehen flockige Ausscheidungen. Ihre Dichte beträgt 29,7° Bé bei 15° C. Die chemische Untersuchung ergab folgende Bestandteile: 48,55 Prozent Wasser, 9,49 Prozent Mineralbestandteile, 11,90 Prozent gerbende Stoffe, 30,06 Prozent andere organische, nicht gerbende Stoffe. Die Mineralbestandteile enthalten Kalk, schweflige Säure und Schwefelsäure. Die Säuren sind an Kalk gebunden. Die organischen Bestandteile bestehen aus gerbenden und nicht gerbenden, dextrinartigen Stoffen. Die Ware stellt die nach besonderen Verfahren behandelte Sulfitablallauge dar, die bei der Herstellung von Holzstoff oder Holzzellstoff für die Papierbereitung aus Holz und Stroh als Nebenerzeugnis gewonnen wird. Die dextrinartigen Stoffe sind durch Einwirkung der Sulfitlauge unter Druck aus dem Signin entstanden, sie stehen chemisch dem Dextrin sehr nahe, auch verdankt ihnen die Ware ihre Klebkraft. Trotzdem kann sie nicht als Dextrin angesprochen werden, weil solcher bei ihrer Herstellung nicht verwendet worden ist und es sich nur um dextrinähnliche Bestandteile handelt. Sie ist vielmehr wegen ihres erheblichen Gehalts an gerbenden Stoffen als ein nicht besonders genannter Gerbstoffauszug anzusprechen. Da ihre Dichte über 28° Bé beträgt, ist sie wie fester Gerbstoffauszug zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gerbstoffauszüge" Ziffer 2 und Anmerkung 1. Der Umstand, daß die Ware nicht zum Gerben, sondern in Eisengießereien als Bindemittel des Kernsandes dienen soll, kommt für die Zollbehandlung nicht in Betracht. Falls die Ware als Erzeugnis eines Tarifvertrags- oder meistbegünstigten Staates eingeht, unterliegt sie einem Zolle von 8 Mk. für einen Doppelzentner. Nach einer Mitteilung des Königlich Preußischen Finanzministers besteht der Verdacht, daß die den Gegenstand der vorstehenden Auskunft bildende Ware infolge der irreführenden Bezeichnung als Teer, Pflanzenteer oder Holzteer von vielen Zollstellen zollfrei abgelassen wird.

Tarifnummer 405. Halbkunstseide. Zollsatz 450 Mk., vertragsmäßig 350 Mk. für einen Doppelzentner. Muster 1 ist ein leinwandbindiges dichtes Gewebe, dessen Kette aus Baumwolle und dessen Schuß aus Kunstseide besteht. Muster 4 ist ein leinwandbindiges dichtes Gewebe, dessen Kette aus abwechselnd grün gefärbten und ungefärbten Baumwollenstreifen und dessen Schuß aus Kunstseide besteht. Gewebe von Beschaffenheit der Muster 1 und 4 sind als nicht besonders genannte dichte Gewebe teilweise aus Seide zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 1d und Allgemeine Anmerkung zu 1 Absatz 3. Die Ware soll zur Herstellung von Blusen und Kleidern Verwendung finden. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 408. Halbkunstseide. Zollsatz 1000 Mk. für einen Doppelzentner. Muster 2 ist ein undichtes leinwandbindiges Baumwollengewebe, das zum Zwecke der Musterung in der Schußrichtung in Abständen von 3 Zentimeter mit fünf etwa 0,5 Zentimeter auseinanderliegenden Kunstseidefäden durchzogen ist, die je von einem dicht danebenliegenden schwarzgefärbten Baumwollenfaden begleitet sind. Das Gewebe hat ein Gewicht von etwa 70 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche. Muster 3 ist gleichfalls ein leinwandbindiges undichtes Baumwollengewebe, das zum Zwecke der Musterung in der Schußrichtung in Abständen von 0,5 Zentimeter mit je einem Kunstseidenfaden durchzogen ist. Das Gewebe hat ein Gewicht von etwa 70 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche. Gewebe von Beschaffenheit der Muster 2 und 3 sind als nicht besonders genannte undichte Gewebe teilweise aus Seide mit einem Gewicht von mehr als 20 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 1g, Allgemeine Anmerkung zu 1 Absatz 3 und Allgemeine Anmerkung 4 zu Ziffer 1 bis 10 Absatz 1 und 2. Die Ware soll zur Herstellung von Blusen und Kleidern Verwendung finden. Herstellungsland ist die Schweiz.

Tarifnummer 655. Zollbehandlung von Packpapier. Entscheidung der Königlich Preußischen Oberzolldirektion in Breslau. In einzelnen Fällen ist als ordinäres Packpapier bezeichnetes, einseitig glattes, graues (nicht gefärbtes), zum größeren Teil aus mechanisch bereitetem Holzstoff bestehendes, geleimtes Papier nach der Tarifnummer 655 zum vertragsmäßigen Zollsatz von 6 Mk. für einen Doppelzentner lediglich deshalb verzollt worden, weil es sich mit Rücksicht auf seine Härte und Stärke als Packpapier nicht gut eignen sollte und vor allem nicht dazu, sondern zur Herstellung von Papierhülsen für Spinnereien verwendet wird. Nach der in der Anmerkung zu 2 und 3 des Stichwortes „Papier" des Warenverzeichnisses gegebenen Begriffsbestimmung für Packpapier sind aber alle Papiere, die sich zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Lösch- oder Zeichenpapier nicht eignen, als Packpapiere anzusehen. Auf den tatsächlichen Verwendungszweck kommt es nicht an, auch kann aus dem in der genannten Anmerkung weiterhin enthaltenen Hinweis auf die Tütenpapiere und die als Papier zum Einwickeln, Einschlagen und Einpacken erkennbaren Papiersorten eine Beschränkung der Begriffsbestimmung „Packpapier" nicht erblickt werden.

Tarifnummer 239. Bodenöl. Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die Warenprobe besteht nach dem Gutachten der Großherzoglich Badischen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe aus einem Mineralöl (Schmieröl), dem zur Verdeckung des unangenehmen Geruches etwa 3,5 Prozent flüchtiges Kampferöl bei der Destillation zugesetzt worden sind. Die Ware ist als Mineralschmieröl zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a. Die Beimischung von Kampferöl bleibt als unerheblich im Sinne der Vorbemerkung des Warenverzeichnisses außer Betracht. Verwendungszweck: Einölen von Fußböden. Herstellungsland ist die Schweiz. Die Richtigkeit der Auskunft ist durch eine von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 239. Bodenöl. Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Bodenöl bezeichnete Ware stellt eine grünlichgelbe, ölige, blau fluoreszierende Flüssigkeit mit schwachem Petroleumgeruche dar, deren chemische Untersuchung zu folgenden Ergebnissen führte: Dichte bei 15° C. 0,8766, Verseifungszahl 0, Jodzahl 5,64, Mineralbestandteile (Asche) 0. Bei der Destillation im Englerschen Apparate gehen von 10 ccm bis 221° C. keine Anteile, von mehr als 221 bis 300° C. 62,2 ccm über. Beim Durchschütteln von 5 ccm der Probe mit 5 ccm Essigsäureanhydrid gehen 0,8 ccm und mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 0,4 ccm in Lösung. Werden 10 ccm der Probe mit 5 ccm Dimethylsulfat durchgeschüttelt, so gehen 0,3 ccm in Lösung. In Eisessig ist die Probe vollständig unlöslich. Beim Schütteln von gleichen Mengen der Probe und rauchender Salpetersäure läßt sich nur eine mäßige Erwärmung wahrnehmen. Ein Gehalt an Fruchtäther und ätherischen Oelen, sowie an Weingeist oder Aether erscheint bei dem hohen Siedepunkt ausgeschlossen; auch konnten Teeröle nicht nachgewiesen werden. Die Prüfungen auf einen Gehalt an Fetten, fetten Oelen, sowie an Harzöl hatten ein negatives Ergebnis. Nach diesen Untersuchungsergebnissen erscheint die Angabe des Fragestellers, daß die Probe aus einem Rückstandsöl von der Destillation des Leuchtpetroleums besteht, dem etwas schwereres Mineralöl zugesetzt worden ist, zutreffend. Die Ware ist ein Mineralöl, in welchem fremde Zusätze nicht nachgewiesen werden können. Als solches ist es wegen seiner Dichte von mehr als 0,830 und wegen seines Siedepunktes als Mineralschmieröl zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a und Anleitung für die Zollabfertigung Teil III 37 A. Verwendungszweck: Einölen von Fußböden. Herstellungsland ist die Schweiz. Die Richtigkeit der Auskunft ist durch eine von der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 260. Schmierseife. Zollsatz 12 Mk., vertragsmäßig 7,50 Mk. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Nach dem Ergebnis der chemischen Untersuchung besteht die als Schmierseife bezeichnete Ware zu 80 Prozent aus Mineralschmieröl, während der Rest ein Gemenge von Harzseife mit Fettseife darstellt. Im Hinblick auf den überwiegenden Gehalt an Mineralschmieröl ist die Verwendung als Schmierseife ausgeschlossen. Die Beschaffenheit der Probe sowohl als auch die bei ihrer Untersuchung gefundenen Bestandteile kennzeichnen die Ware als ein Schmiermittel der Tarifnummer 260. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmiermittel" Ziffer 2 und Stichwort „Mineralschmierfett." Verwendungszweck: Metallbearbeitung. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 406. Künstliche Tülle, genannt Ondine. Zollsätze 250 Mk. und 800 Mk. für einen Doppelzentner. Die als künstliche Tülle, genannt Ondine, bezeichneten Proben 1 und 2 stellen sich dar als tülläfinliche, durch Aufgießen einer flüssigen Zelluloselösung auf einen mit einem Muster versehenen Zylinder hergestellte Erzeugnisse aus Kunstseidenmasse, und zwar weist Probe 1 nur eine mit bloßem Auge erkennbare, nach Form, Lage und Größe übereinstimmende Art von Zellen auf, während in der Probe 2 nach Form und Größe zwar nur zwei, nach der Lage aber drei übereinstimmende Arten von Zellen vorhanden sind. Waren von der Art der Proben 1 und 2 sind als gewebe- (tüll-) ähnliche Erzeugnisse aus Zellulose wie die Gewebe zu verzollen, als deren Nachahmungen sie sich darstellen. Die bemusterten Waren 1 und 2 sind daher als Tülle aus Kunstseide nach der Tarifnummer 406, und zwar Probe 1 als ungemustert mit 250 Mk. für einen Doppelzentner, Probe 2 als gemustert mit 800 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 15 und Stichwort „Tüll" Ziffer 1 in Verbindung mit der Anleitung für die Zollabfertigung Teil III 113. Herstellungsland ist Frankreich.

Papiergarn. Der deutsche Textilose-Konzern schloß mit dem österreichischen Jute-Kartell einen Vertrag zwecks Errichtung großer Textilosefabriken in Oestereich für gemeinsame Rechnung.



Die Ausdehnung der Kunstseiden-Industrie hat auch in diesem Jahre wieder bedeutende Fortschritte gemacht, ganz besonders in Rußland, das bisher in der Hauptsache seinen Bedarf in diesem Rohstoff vom Auslande bezog. Kürzlich ist in Moskau, dessen Seidenfabrikation großen Umfang hat, mit einem Kapital von 3 Millionen Francs die „Soie artificielle de Mysbow" begründet worden, die gleichfalls in Moskau schon länger bestehende Kunstseidenfabrik plant ebenfalls eine Vergrößerung ihres Betriebes. Die erst in diesem Jahre in Tomascnow in Betrieb gesetzte Fabrik von Kunstseide soll derart günstig arbeiten, daß ausländische Kapitalisten die Errichtung weiterer Werke in Russisch-Polen planen. Berücksichtigt man, daß auch in England und Amerika, selbst in Finnland verschiedene neue Kunstseidenfabriken eröffnet wurden, so kann es nicht verwundern, daß einzelne westeuropäische Seidenfabriken infolge des Rückganges der Ausfuhr ohne Nutzen gearbeitet haben oder zur Einstellung der Fabrikation gezwungen wurden. Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß die Verwendung der Kunstseide eine immer größere wird, so daß die kapitalkräftigen Fabriken auch weiterhin gut bestehen werden, um so mehr, da sie bemüht bleiben, auch andere Artikel, die in den Rahmen ihrer Fabrikation passen, herzustellen. — Aus England wird berichtet, daß in Bradford wie in Lancashire je eine Interessentengruppe in der Bildung begriffen ist, welche die Herstellung der künstlichen Seide nach dem Viskose-Verfahren in großem Maßstabe betreiben wollen. — Frankreichs Ausfuhr von Kunstseide ist in beständiger Zunahme begriffen; sie hob sich von 78500 kg im Jahre 1909 auf 161700 kg im Jahre 1910 und 179200 kg im Jahre 1911. Die französischen Fabriken sind kaum im stande, die Nachfrage zu befriedigen.

Hanauer Kunstseide-Fabrik A.-G., Groß-Auheim. Die erst im April 1910 errichtete Gesellschaft sieht sich zu einer Rekonstruktion insofern veranlaßt, als sie die Ausgabe von 500000 Mk. Vorzugsaktien in Aussicht nimmt. Damit wird bemerkenswerterweise bei der Gesellschaft bereits eine dritte Aktienkategorie geschaffen. Das Unternehmen, das die Umwandlung der Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., in eine Aktiengesellschaft bezweckte, hat den Bau seiner neuen Fabrik erst Ende 1911 begonnen; das neue Werk soll noch im Laufe des Jahres 1912 in Betrieb genommen werden können. Das Kapital beträgt 2,50 Mill. Mk., es zerfällt in 1,78 Mill. Mk. Aktien A und 0,72 Mill. Mk. Aktien B. Die Dividendenverteilung, die freilich bisher noch nicht in Frage kam, ist recht kompliziert deswegen, weil die B-Aktien den Gegenwert der in die Gesellschaft eingebrachten Patente darstellen und erst dividenberechtigt sind, wenn das Patentkonto (bei der Eröffnungsbilanz 0,72 Mill. Mk.) auf 40 pCt. herabgesetzt sein wird. Die Aktien A erhalten bis zu 5 pCt. Dividende nach einer 25proz. Amortisation auf Patentkonto. Die A- und B-Aktien werden einander gleichgestellt, wenn das Patentkonto einmal auf 40 pCt. abgeschrieben sein wird. Die neuen Vorzugsaktien, die jetzt geschaffen werden sollen, sollen beiden Aktienkategorien im Range vorgehen. Die Gesellschaft hat bisher wenig günstig gearbeitet; die Jahre 1910 und 1911, die Baujahre waren, brachten zusammen rund 160000 Mk. Verlust. Ob und inwieweit das laufende Jahr den Verlust nicht erhöht, wird abzuwarten sein, da auch in dieser Geschäftsperiode die Neubauten weitergeführt wurden. Der Erlös der neuen Aktien, die allen bisherigen Aktionären gleichmäßig zum Bezuge angeboten werden sollen, dient zu Zwecken der Betriebserweiterung und zur Deckung von Baukosten. Daß die Verwaltung für diese Zwecke zur Emission bevorrechtigter Aktien, also zur Beeinträchtigung der Rechte und Dividendenaussichten der bisherigen Aktionäre greifen muß, läßt erkennen, daß die Finanzierung des Unternehmens in 1910 auf einer unzureichenden Basis vorgenommen worden ist.

K. k. österr. Handelsmuseum in Wien. Dieses vom österr. Handelsministerium ins Leben gerufene Institut, das bereits Exposituren in Hamburg und München besitzt, hat nun auch eine solche in Magdeburg (für die Provinzen Sachsen und Hannover, sowie für Anhalt und Braunschweig) errichtet und Herrn Karl Cordes mit der ehrenamtlichen Leitung derselben betraut. Die Expositur dient als Korrespondenzstelle des k. k. österreichischen Handelsmuseums der Hebung des österreichisch-deutschen Industrie- und Handelsverkehrs, der Förderung der gegenseitigen Außenhandelsbeziehungen und Interessen, sowie als Auskunftsstelle über gegenseitige Absatz- und Bezugsquellen, über Handelsusancen, Zollvorschriften, über Verkehr- und Transportverhältnisse. Die Expositur wird ferner auf Ersuchen die gütliche (kostenlose) Beilegung von Geschäftsdifferenzen übernehmen, sowie durch allgemeine und spezielle fallweise Berichte, insbesondere auch über neue Erscheinungen, Erfindungen usw. auf wirtschaftlichem oder technischem Gebiete zur wechselseitigen Förderung der Ziele des Handelsmuseums beitragen und damit auch den diesseitigen Interessen von Handel und Industrie, der Verbreitung deutscher Fortschritte und Erfindungen in Oesterreich dienen. Die Expositur übernimmt auch Inkassi der österreichischen Handels- und Industriewelt kostenlos (abzüglich Bankspesen), ebenso den Nachweis von Vertretungen exportierender Firmen für den diesseitigen Bezirk.

Unglücksfälle.

Aus dem **Bericht über die Verwaltung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie** im Jahre 1911.

Ueberwachung der Betriebe. In den Gummifabriken lassen die Streichräume, in welchen gummierte Stoffe hergestellt werden, noch vielfach zu wünschen übrig, besonders dadurch, daß diese Räume gewöhnlich durch herumstehende Lösegefäße oder Vorratsgefäße mit Gummilösung überfüllt sind, so daß die Verkehrswege um die Streichmaschinen und vor allem die Ausgänge häufig verstellt sind. Im Falle eines gerade in diesen Räumen leicht zu erwartenden plötzlichen Brandes besteht dann für die daselbst beschäftigten Arbeiter eine besonders große Gefahr. Es ist daher natürlich, daß der Verhütung dieser Gefahren von jeher besondere Aufmerksamkeit zugewendet wurde, wenn auch bis jetzt mit mehr oder weniger geringem Erfolg. Als die Ursache der Entstehung der Brände kann, obwohl bisher von manchem Betriebsleiter bezweifelt, mit Sicherheit die Entladung von Reibungselektrizität angesehen werden, welche sich beim Arbeiten der Maschine an gewissen Stellen bildet. In einem Großbetriebe, welcher durch sachgemäße Erdung elektrische Entladungen mit Erfolg zu verhüten wußte, war es möglich, mit Sicherheit festzustellen, daß einzig und allein die Entstehung von Reibungselektrizität die Ursache der Entzündung bildet; als nämlich wegen baulicher Veränderungen die Erdungskabel an den Spreading-Maschinen für kurze Zeit entfernt werden mußten, entstanden nach jahrelanger Pause sofort wieder Brände. Durch eine wirklich sachgemäß ausgeführte Erdung läßt sich also zweifellos eine wirksame Einschränkung der Gefahr erzielen. Das geringe Vertrauen zu der Wirkung der Erdung entstand bisher fast immer dadurch, daß letztere in völlig unzureichender Weise und ohne Sachkenntnis ausgeführt war. Eine weitere Gefahr für die Arbeiter bilden die in großen Mengen von den Wärmplatten aufsteigenden Benzindämpfe, welche zumal an heißen Tagen in bedrückender Weise die Atemluft beschweren. Besonders wenn mehrere Streichmaschinen gleichzeitig in demselben Raum in Betrieb sind, ist die Belästigung so stark, daß nur das Aufreißen aller Fenster und Türen eine erträgliche Atmosphäre schafft. Um diesem Uebelstand abzuhelfen, ist man in neuerer Zeit dazu übergegangen, die Benzindämpfe durch besondere Absaugerohre, welche die Wärmplatte einfassen, unschädlich zu machen; derartige Anlagen sind in mehreren Betrieben von der Firma Benno Schilde in Hersfeld ausgeführt worden. Ein dritter Uebelstand in den Streichräumen bildet die häufig anzutreffende Ueberfüllung des die Maschinen umgebenden Raums und der zu den Ausgängen führenden Verkehrswege mit Blechgefäßen, welche Gummilösung enthalten. Es ist durchaus zu verwerfen, daß im Streichraum mehr Gummilösung aufbewahrt wird, als zur unmittelbaren Verarbeitung erforderlich ist. Alle diese Maßnahmen, um den Gefahren in den Streichräumen zu begegnen, lassen sich in folgenden Leitsätzen zusammenfassen: Erdung aller einer Reibung ausgesetzten Teile der Streichmaschine, also der Abstreichmesser, Walzen, Wärmplatten usw., ausgeführt durch einen Sachverständigen, z. B. Blitzableiterinstallateur; Vermeidung jedes schnellen Abwickelns von frisch gummierten Stoffen von Walzen; Absaugung der Benzindämpfe durch besondere Ventilationseinrichtung oder zum mindesten Lüftung des gesamten Raums in der Weise, daß der Luftzug sich von dem das Streichmesser bedienenden Arbeiter entfernt und daß tiefe am Fußboden angebrachte Abzugöffnungen von genügendem Querschnitt vorhanden sind; Aufstellung der Lösegefäße und Vorratsbehälter für fertige Gummilösung in einem besonderen benachbarten Raume; Freihalten der Umgehung der Maschine und der zu den Ausgängen führenden Wege von Hindernissen aller Art; Türen müssen nach außen aufschlagen und ins Freie führen; Anbringung einer Wasserbrause in Kopfhöhe, welche etwa in Flammen stehende Personen selbst in Tätigkeit setzen können, Bereithalten nasser Tücher.

In Lackfabriken und andern Betrieben, welche leichtentzündliche Flüssigkeiten verarbeiten und lagern, mußte noch allzuhäufig auf die Entfernung von offenen Licht- und Feuerquellen gedrungen werden. So findet man z. B. hin und wieder immer noch Räume, welche durch gewöhnliche eiserne Oefen geheizt werden, weil die Anlage einer Dampf- oder Warmwasserheizung mit verhältnismäßig bedeutenden Kosten verknüpft ist. Was die Beleuchtung derartiger Räume betrifft, so empfiehlt es sich auch, denjenigen offenen Lichtstellen, welche sich außerhalb dieser Räume, z. B. vor Türen und Fenstern, befinden, erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. Wiederholt sind in den letzten Jahren Unfälle dadurch hervorgerufen worden, daß ausgelaufene, ins Freie austretende Flüssigkeiten bezw. deren Dämpfe sich an der offenen Außenbeleuchtung entzündet haben. In einem Großbetriebe besteht daher schon seit Jahren die Vorschrift, daß offene Gaslichter oder dergleichen in der Nähe solcher Räume erst in einem Abstande von 30 m von den Umfassungsmauern angebracht werden dürfen.

In Zelluloidwarenfabriken mußte immer wieder darauf hingewiesen werden, daß die an den Stanzen und Sägen abfallenden Späne und Schnitzel sowie die beim Schleifen und Polieren abfliegenden Faserteile nicht sorgfältig genug zusammengekehrt, gesammelt und möglichst schnell aus den Betriebsräumen herausbefördert werden können, um entweder vernichtet oder in besonderen feuersicheren Lagerbehältern aufbewahrt zu werden.

Gesundheitsschädliche Einflüsse. Es ist erfreulich zu beobachten, daß jetzt auch in mittleren und kleineren Betrieben über

die Forderungen der Unfallverhütungsvorschriften hinaus Einrichtungen anzutreffen sind zur Verhütung gesundheitsschädlicher Einflüsse oder Belästigungen der Arbeiter, Einrichtungen, welche früher fast nur in Großbetrieben üblich waren. Die Erkenntnis, daß die Ausgaben für derartige Anlagen zum nicht geringen Teil werbende sind und daher dem wirtschaftlichen Erfolge des Betriebs zugute kommen, dringt in immer weitere Kreise. Ein Beispiel hierfür bildet eine Zelluloidwarenfabrik, welche ihre Fabrikation in ein neues Gebäude verlegte und diese Gelegenheit benutzte, um für die Beseitigung der in den Preßräumen bekanntlich auftretenden sehr lästigen Dampfschwaden Sorge zu tragen; an kalten Tagen war dort früher die Nebelbildung derart stark, daß sie den Arbeitern das Sehen erschwerte und die Kleidung durchnäßte. Durch ein einfaches Rohrsystem, welches eine genügende Menge warme Luft erzeugt, ist nunmehr für die Aufsaugung der Schwaden gesorgt; nebenbei bemerkt sei, daß die Anlagen von dem Fabrikschlosser mit geringen Kosten ausgeführt wurde. Gleichzeitig hat die Firma die Wärmeplatten und Dampfrohrleitungen derart isoliert, daß die unnötige und kostspielige Wärmeausstrahlung, welche früher ebenfalls die Arbeiter nicht wenig belästigte, jetzt beseitigt ist. Auch hier geht also die Beseitigung gesundheitsschädlicher Einflüsse Hand in Hand mit Vorteilen wirtschaftlicher Art.

Arbeitsmaschinen. An einer Zelluloidhobelmaschine ereignete sich ein merkwürdiger Unfall dadurch, daß ein jugendlicher Arbeiter, der die gehobelten Stäbe abnehmen sollte und zu diesem Zwecke seitwärts neben dem Schlitten stand, sich zwischen diesen und die Mauer stellte. Der Schlitten der Hobelmaschine läuft auf die Mauer zu. Hier kam er auf die Idee, sich seinen Schuh zu binden, stellte dazu den Fuß auf das Bett der im Gange befindlichen Maschine, so daß der zurücklaufende Schlitten ihn am Knie traf und so den Oberschenkel in horizontaler Lage gegen die Mauer drückte, wodurch ein Oberschenkelbruch entstand. Die gefährliche Stelle wurde abgesperrt. Auf den Gedanken, daß hier ein Unfall passieren könnte, wäre niemand gekommen, da zwischen äußerster Schlittenstellung und Mauer noch genügend Platz zum Durchgehen ist.

Schwere Folgen hatte die Explosion einer hydraulischen Presse in einer Zelluloidwarenfabrik, durch welche ein Arbeiter getötet und zwei andere erheblich verletzt wurden. Ein Arbeiter hatte trotz strengen Verbots die Presse eigenmächtig in Betrieb gesetzt, statt, wie es Vorschrift ist, hierzu den Meister zu rufen. Er riß die Druckventile auf, so daß durch den hydraulischen Stoß der Verschluß des Deckels abgesprengt, der Preßrahmen gebrochen und der Deckel fortgeschleudert wurde. Gegen die Wiederholung derartiger Fälle wurden umfassende Vorkehrungen getroffen; die Ventile wurden verengt und abgeändert, die gußeisernen Rahmen wurden durch schmiedeeiserne ersetzt sowie an der Rückseite des Preßzylinders ein Knallplättchen angeordnet.

Trotz der Ausrüstung der Walzwerke mit Momentausrückungen konnten die Unfälle an diesen Maschinen nicht vermindert werden, da die Verletzten meist nicht selbst in der Lage waren, sie zu betätigen. Es darf jedoch angenommen werden, daß schwerere Folgen hintangehalten werden konnten. Beim Walzen von Gummi blieb ein Arbeiter mit der Hand am Gummi hängen und geriet zwischen die Walzen. Die Momentausrückvorrichtung war in Ordnung. Der Mann hatte jedoch im Augenblicke der Gefahr den Kopf verloren, so daß erst Mitarbeiter die Maschine stillstellen und ihn befreien mußten. Mehrere Finger waren zerquetscht und mußten amputiert werden. Beim Entfernen von Schmutz an einer Kalanderwalze in einer Gummiwarenfabrik wurde ein Arbeiter von den Walzen erfaßt, wobei ihm die linke Hand und der Unterarm so gequetscht wurden, daß zu einer Amputation geschritten werden mußte. An einem Gummiwalzwerk wurden einem Arbeiter vermutlich drei Finger dadurch abgequetscht, daß dessen Rockärmel von den Walzen erfaßt und die Hand in dieselben hineingezogen wurde.

Einen unheilvollen Ausgang nahm ein Unfall in dem Streichmaschinenraum einer Gummifabrik. Daselbst entstand Feuer, als ein Arbeiter aus einem Lösungskübel Gummilösung entnahm; der Mann ließ den Schöpflöffel mit dem brennenden Inhalt fallen, so daß sich die brennende Lösung auf dem Fußboden ausbreiten konnte. Hierbei wurde er schwer verbrannt und mußte ebenfalls durch eine hohe Unfallrente entschädigt werden.

Feuergefährliche, heiße und ätzende Stoffe. In einer Fabrik chemisch-technischer Produkte wurden bei der versuchsweisen Herstellung von Benzollack der Inhaber des Betriebes und ein Arbeiter tödlich verletzt. Der Lack sollte in einem eingemauerten, mit Außenfeuerung versehenen offenen Kessel hergestellt werden. Einige Wochen vorher war ein benachbarter Kessel, welcher ebenfalls vom Nebenraum aus gefeuert wurde, wegen Bruchs entfernt. Es war jedoch dessen Feuerzug nicht einwandfrei vermauert worden, so daß durch den Aschenfall eine direkte Verbindung mit dem Nebenraume hergestellt war. Beim Zusetzen des Benzols zu dem geschmolzenen Harze konnten sich die reichlich entstehenden Dämpfe an der Feuerung im Nebenraum entzünden. Der beaufsichtigende Betriebsinhaber und ein Arbeiter erlitten durch die explosionsartige Entzündung der Dämpfe so schwere Brandwunden, daß sie nach einigen Tagen starben. Derartige Lacke dürfen nur in geschlossenen Apparaten hergestellt und das verdampfte Benzol durch Kühler wieder verflüssigt werden. Als Fachmann hätte das der Betriebsinhaber wissen müssen.

In einer Gummiwarenfabrik explodierten Benzindämpfe an einer Streichmaschine, höchstwahrscheinlich infolge elektrischer Funkenbildung. Es ist bekannt, daß an diesen Streichmaschinen hohe elektrische Spannungen durch die Reibung der gummierten Stoffe entstehen. Es bemerkte beim Abnehmen des gummierten Stoffes von der Walze der Arbeiter zunächst einen Funken, welcher die über der Walze lagernden Benzindämpfe, bald darauf aber auch die im Betriebsraume verdampften Benzinmengen explosionsartig entzündete. Das Wetter war an dem verhängnisvollen Tage besonders heiß und schwül. Die Streichmaschine war leider mangelhaft geerdet, denn die Abführung der Elektrizität geschah nicht tief genug bis ins Grundwasser. Der Boden war bei der abnormen heißen Sommertemperatur viele Meter tief salztrocken. Durch die Explosion wurden drei Arbeiter getötet. Die Forderung einer einwandfreien Erdung solcher Streich- und anderer Maschinen und Apparate, an welchen Benzin und Gummi in Berührung und in Bewegung kommen, ist durchaus berechtigt.

In zwei Gummifabriken fanden Staubexplosionen bei der Verarbeitung von Hartgummiabfällen statt, wobei der die Apparate bedienende Mann durch die plötzlich herausschlagenden Stichflammen tödlich verletzt wurde. Bisher hatte man bei dieser Fabrikation nur mit Brandgefahr gerechnet. Die Flamme blieb in der Regel auf einen kleinen Herd beschränkt und ließ sich meistens leicht durch Ausdrücken oder Herausheben der brennenden Teilchen löschen. Die Unfälle des Berichtsjahrs zeigen, daß sich unter besonderen Verhältnissen auch Gemische von Hartgummistaub und Luft in den Apparaten bilden können, die bei Eintritt einer Zündung explosionsartig verbrennen und machten an den bisher gebräuchlichen Apparaten die Anbringung besonderer Sicherheitsvorkehrungen nötig. Die Frage, ob die Zündung stets eines Funkens bedarf, oder ob der feinste Hartgummistaub unter günstigen Bedingungen, z. B. bei hohen Temperaturen oder bei besonderen Beimischungen vielleicht zur Selbstentzündung neigt, konnte bisher nicht entschieden werden.

Besonders interessant ist die Explosion eines Kessels, in welchem Amylazetat, ein in neuerer Zeit käufig verwendetes Lösungsmittel, durch Umsetzen von Amylalkohol mit Natriumazetat hergestellt wurde. Durch zeitweiliges Stillstehen des von Hand bedienten Rührwerks dieses Kessels entstand ein Siedeverzug, welcher beim Wiederingangsetzen des Rührwerks plötzlich eine so gewaltige Dampfentwicklung zur Folge hatte, daß das Gefäß aufriß und der Kesselinhalt sich in die Feuerung ergoß. Bei dem nunmehr entstehenden Brand erlitt ein im Raume beschäftigter Arbeiter schwere Brandwunden, so daß ihm eine beträchtliche Unfallrente zuerkannt werden mußte.

Unfallmeldewesen. Wenn auch im allgemeinen die Unfälle rechtzeitig zur Anmeldung gelangen, so wird doch den einschlägigen Bestimmungen nicht immer im vollen Umfange Rechnung getragen. Namentlich wird nicht beachtet, daß statutarisch die Anzeige an die Ortspolizeibehörde, den Vertrauensmann und die Sektion zu erfolgen hat. Auch die Ausfertigung der Anzeigen erfolgt nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit, wodurch viele Rückfragen nach dem behandelnden Arzt, den Unfallzeugen, über den Hergang und die Veranlassung des Unfalls, wie auch über das Vorhandensein und die eventuelle Nichtbenutzung der Schutzvorrichtungen notwendig werden. Behufs rascher Aufklärung des Unfalls und der durch die Folgen gebotenen Maßnahmen erscheint eine sorgfältige Ausfertigung der Unfallanzeigen dringend geboten. In den Großbetrieben ist es im Interesse einer genauen Darstellung des Unfallvorganges fast allgemein üblich, daß die Unfallanzeige vom Betriebsleiter persönlich verfaßt und unterzeichnet wird. Derartige Anzeigen unterscheiden sich meist vorteilhaft von allen denjenigen, welche durch unbeteiligtes und technisch nicht gebildetes Bureaupersonal erstattet werden. — Verschiedentlich mußten jedoch anderseits die Betriebsleiter in Sprengstoffbetrieben nach größeren Explosionen ersucht werden, möglichst umgehend von den Unfällen Mitteilung zu machen, um sofort die Untersuchung vornehmen zu können, da nach vorgenommenen Aufräumungsarbeiten das Bild und die Ursachen der Entstehung nicht mehr mit der völligen Schärfe erkenntlich sind. Ferner mußten die Betriebe ersucht werden, die Unfallanzeigen mit den richtigen Katasternummern zu versehen, da durch das Fehlen derselben oder durch falsche Nummern bei Firmen, welche mehrere Betriebe haben, unrichtige Belastungen entstanden waren, welche unter Umständen auf die Einschätzung einen ungünstigen Einfluß ausüben können. Ueber die Bearbeitung der Unfallanzeigen selbst ist zu erwähnen, daß dieselbe vom Sektionsbureau geschieht. Möglichst bald nach Eingang der Anzeigen unterzieht der technische Aufsichtsbeamte sie einer Durchsicht, um erforderlichen Falles weitere Erhebungen anzustellen, oder etwa nötige Anordnungen über die Anbringung von Schutzvorrichtungen und dergleichen zu treffen. Nach den Unfallanzeigen werden vom Sektionsbureau Zählkarten angefertigt, die als Grundlage für den Aufbau der von dem technischen Aufsichtsbeamten zu erstattenden Unfallstatistik dienen.

Technische Notizen.

Die Nitro-Kunstseide. Ueber diesen Gegenstand hat Herr Mitscherling eine Reihe von Aufsätzen erscheinen lassen, deren Inhalt zum Teil von Fachleuten mit Verwunderung gelesen sein wird. Es liegt nicht in meiner Absicht, auf eine Kritik dieser Mitteilungen einzugehen, jedoch sehe ich mich veranlaßt, bezüglich des auf Seite 285



beschriebenen Spinnverfahrens einige Bemerkungen zu machen. Zur Erläuterung muß ich vorausschicken, daß Herr Mitscherling einige Monate hindurch Chemiker der Sächsischen Kunstseidewerke, A.-G., gewesen ist, die damals unter meiner Leitung stand, und in der nach dem Naßspinnverfahren gearbeitet wurde. Ich bin öfters gefragt worden, warum ich in dieser Art gearbeitet habe, während heute meistens das Trockenspinnverfahren bevorzugt wird. Ich möchte die Gelegenheit benutzen, mich hierüber auszusprechen. Für die Wahl eines Spinnverfahrens müssen zwei Gesichtspunkte maßgebend sein, erstens die Kosten des Verfahrens und zweitens die Beschaffenheit der Fäden. Bei Berechnung der Kosten ist nicht nur der Preis der Auflösungsmittel maßgebend, sondern auch die Möglichkeit einer günstigen Wiedergewinnung. Nun lagen vor einigen Jahren, als die Fabrik in Elsterberg entworfen wurde, die Verhältnisse derartig, daß die Preise für Alkohol und Aether fortdauernd im Steigen waren, während Methylalkohol billiger war als heute. Um beim Trockenspinnverfahren eine genügend schnelle Erstarrung des Fadens an der Luft zu erzielen, muß man bekanntlich ein Gemisch verwenden, in welchem sich relativ viel Aether befindet. Die Wiedergewinnung des Aethers und auch des Alkohols ist aber bei diesem Verfahren mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, so daß der Nutzeffekt im allgemeinen kein großer ist. Für das Naßspinnverfahren läßt sich eine geeignete Kollodiumwolle herstellen, welche sich in Methylalkohol unter Zusatz sehr geringer Mengen von Aether gut auflöst (man kann auch ganz ohne Aether arbeiten) und die Wiedergewinnung der Lösungsmittel stellt sich ohne komplizierte Einrichtungen sehr günstig. Die damalige Berechnung ergab, daß ein Unterschied in den Kosten der Lösungsmittel zwischen Trocken- und Naßspinnverfahren kaum vorhanden war; natürlich galt diese Rechnung nur für die damaligen Verhältnisse und würde in einem Lande wie z. B. Belgien zu einem ganz anderen Resultat geführt haben. Wesentlich maßgebend für mich war aber auch die Beschaffenheit der Fäden. Es ist ja bekannt, daß die physikalische Beschaffenheit der eingetrockneten Nitrozellulose durch das Lösungsmittel beeinflußt wird. Was nun die Verwendung des Methylalkohols anbelangt, so sind Gemische von Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether schon von Dulitz benutzt worden, denn derselbe war zur Erkenntnis gelangt, daß ein Zusatz von Methylalkohol die Festigkeit des Fadens beim Naßspinnverfahren erhöhte. Ich habe mich veranlaßt gesehen, nach dieser Richtung hin noch weiter zu gehen und habe schließlich den Aethylalkohol ganz fortgelassen und zwar aus folgendem Grunde: Für das gleichmäßige Verspinnen ist es wesentlich, auch eine gleichmäßige Zusammensetzung des Lösungsmittels zu haben und dies war bei Benutzung der Destillationsprodukte leichter zu erreichen, wenn in dem Gemisch kein Aethylalkohol verwendet wurde. Dazu kommt, daß der Methylalkohol eine viel größere Affinität zum Wasser hat und daher vollkommener aufgenommen wird. Die Fäden erstarren schnell und vertragen einen sehr erheblichen Zug beim Spinnen, wodurch natürlich der Glanz erhöht wird; ferner zeigte sich, daß die Zugfestigkeit der fertigen Seide und die Widerstandsfähigkeit gegen Nässe für Kunstseide sehr erheblich war. Man darf eben bei Beurteilung dieser Verfahren nicht von einem Standpunkte allein ausgehen, sondern man hat alle Faktoren zu berücksichtigen, welche das Resultat beeinflussen. Nebenbei bemerkt, macht sich der Einfluß des Lösungsmittels nicht nur bei der Nitrozellulose bemerkbar, sondern auch bei der Herstellung der Viskoseseide kann man beobachten, daß die Beschaffenheit der ausgefällten Produkte, abgesehen von dem Reifungszustand der Lösung, auch von der Art der Auflösung der Zellulose abhängig ist. Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, daß die Spinnmaschinen nicht so eingerichtet waren, wie dies aus Figur 1, S. 285 ersichtlich ist. Es ist selbstverständlich, daß sich bei diesem Verfahren die Düse im Wasser befinden mußte.

Dr. Arnold Bernstein (Chemnitz i. S.).

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

39b. F. 34110. Verfahren zur Darstellung leicht verarbeitbarer Massen aus Azetylzellulosen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen. — 14. III. 12.

12o. E. 15581. Herstellung eines in reinem Chloroform unlöslichen Zelluloseazetats. (Zus. z. F. 14998). — Dr. Arthur Eichengrün in Berlin. — 27. XII. 09.

Erteilungen.

29a. 250595. Mit Erweiterung versehene Düse für Kunstfädenvorrichtungen. — Gebr. Franke, Chemnitz und Oskar Müller, Köln a. Rh. — 3. IX. 10.

29b. 250596. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren und hochprozentigen Lösung von ammoniakalischem Kupferoxyd. — British Cellulose Syndicate Limited und Viktor Emil Mertz, Manchester. — 14. I. 10.

55c. 250504. Kegelförmige Feinmühle für die Holzstoffabrikation. — William Denso, Simmersdorf b. Forst i. L. 24. XI. 10.

55c. 250505. Papierstoffholländer mit dreiteiligem Troge und am Ende des mittleren Trogkanales angeordnetem Mahlwerk. — Wilhelm Rabus, Düren. — 8. IX. 11.

8b. 250987. Vorrichtung zum Ausstreichen von Geweben in der Breitenrichtung. — Friedrich Auer und Charles Fuhrer, Mülhausen i. Els. — 28. V. 11.

12o. 250743. Verfahren zur Herstellung von Kampfer aus Borneol oder Isoborneol. — Dr. C. Ruder & Co., Hamburg-Wandsbek. — 7. XII. 11.

12o. 251100. Verfahren zur Darstellung der Chloranlagerungsprodukte von olefinischen Kohlenwasserstoffen. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 7. VI. 11.

12o. 251216. Verfahren zur Darstellung von Isopren. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 13. V. 11.

21o. 251217. Verfahren zur Darstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 11. I. 11.

29b. 251026. Vorrichtung zum Karbonisieren von Lumpen usw. mit einer in einem festen Gehäuse rotierenden, gelochten Karbonisiertrommel. — Fa. H. Schirp, Maschinenfabrik, Vohwinkel-Elberfeld. — 28. IX. 11.

39a. 251035. Schleifvorrichtung für Knopfdrehbänke. — Union Spezial-Maschinenfabrik, G. m. b. H., Stuttgart. — 11. V. 11.

39b. 250690. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuk. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld. — 12. IX. 09.

30b. 250920. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz brauchbaren Produktes. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld. — 8. VIII. 11.

Gebrauchsmuster.

29a. 518910. Genau konisiertes Glaskapillar für Glanzstoff-Fabrikation zum dichten Einsetzen in dementsprechend konisierte Metall-, Glas- u. dgl. Aufnahmebehälter. — A. Schilling und G. Zimmermann in Stützenbach i. Th. — 29. VII. 12.

39a. 518856 bis 518862. — Stange zur Herstellung von Schmuckkämmen. — Erste Prager Zelluloid-Kammwarenfabrik Brüder Lux in Prag. — 21. XI. 11.

39a. 519746. Messer für Kammstanzen. — Erste Prager Zelluloid-Kammwarenfabrik, Brüder Lux in Prag. — 6. VII. 12.

39a. 520121. Vorrichtung zur Bearbeitung (zum Ausbohren, Fräsen etc.) von Knöpfen und anderen Werkstücken aus Rohmaterial. — Sylbe & Pondorf, Schmölln, S.-A. — 16. XII. 11.

Oesterreich.

Aufgebote.

39b. A. 86/12. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. — Darstellung von Isopren und Erythren, indem man die durch erschöpfende Alkylierung aus α β Dimethyltrimethylenimin und α Methyltrimethylenimin erhältlichen quaternären Ammoniumhalogenide bezw. Ammoniumhydroxyde nach dem Abbauverfahren von A. W. Hofmann in α β Dimethylallyldimethylamin und α Methylallyldimethylamin überführt und diese abermals derselben Abbaumethode unterwirft. — 4. I. 12 (20. I. 11).

39b. A. 8367/11. Rudolf Lichtblau & Söhne in Wien. — Färben bezw. Brünieren von Knochen, Elfenbein, Meerschaum, Holz, Horn u. dgl. gemäß Pat. 46039: Die zu färbenden Stoffe werden den Dämpfen der trocknen Destillation von Stärke, Dextrin, stärkehaltigen Stoffen etc. ausgesetzt. — 7. X. 11.

29a. A. 7860/11. Th. Stephan in Essen, G. Ditzler in Verviers, V. de Spruner-Mertz in Brüssel. — Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Fäden, bei welcher die aus den Spinndüsen austretende Lösung in mehreren hintereinandergeschalteten, in ständiger Strömung befindlichen Bädern koaguliert wird, wobei die Bäder aus mehreren aufeinanderfolgenden, unter sich getrennten, geneigten Rinnen gebildet sind, in welchen die Koagulierungsflüssigkeit herabfließt. — 19. 9. 11.

38d. A. 1216/12. L. Pink in Berlin. — Ueberziehen von Korken mit einer widerstandsfähigen, neutralen Schicht, wobei die mit einer Zelluloid- oder Nitrozelluloselösung imprägnierten bezw. überzogenen Korke nach dem Trocknen einer Nachbehandlung mit Schwefelsäure unterworfen werden. — 12. II. 12 (8. 3. 11).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.


Digitized by Google

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Oktober 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 19

Ueber die Veredlung der Textilstoffe.

Von Prof. Max Bottler, Würzburg.

Einen sehr wichtigen Zweig der Textiltechnik umfassen die sogenannten Ausrüstungsarbeiten. Bekanntlich sind die vom Webstuhl kommenden Waren nur in sehr seltenen Fällen trag-, verkaufs- und marktfähig. Sie müssen je nach der Art des verwendeten Webmaterials noch einer mehr oder minder großen Reihe von Arbeiten unterworfen werden, welche alle den Zweck haben, die schon vorhandenen edlen Eigenschaften der Rohmaterialien noch mehr zur Geltung zu bringen und die Waren für den Gebrauch geeigneter zu machen. Diese Arbeiten, welche sich in mechanische und chemische Behandlungsweisen gliedern, pflegt man unter dem Namen „Appretur" zusammenfassen.[1] Durch das „Appretieren" (von dem lateinischen Worte „adparare", d. h. herrichten[2]) werden mithin den Garnen und Geweben usw. gewisse Eigenschaften verliehen, welche sie vorher entweder gar nicht, oder doch nicht in dem Maße besaßen, wie sie der Handel verlangt. Die Ausrüstungsarbeiten (Appreturarbeiten) sind Verschönerungs- bezw. Vollendungsarbeiten, welche man bei Textilstoffen jedweder Art in Anwendung bringt. Infolge der Appretur erhalten die Gewebe und Stoffe ein gefälliges Ansehen und präsentieren sich beim Verkauf möglichst schön und vorteilhaft. Auf die mechanische Behandlung der Stoffe, welche einen erheblichen Teil der Appreturarbeiten ausmacht, kann in vorliegender Abhandlung nicht näher eingegangen werden. Bekanntlich sucht man den zum Verweben bestimmten Garnen durch Auftragen geeigneter Mittel (Schlichten) eine gewisse Glätte, Geschmeidigkeit, Verstärkung der Haltbarkeit usw. zu erteilen und bei den Geweben wird fast immer nur die Oberfläche mit verschiedenen chemischen Substanzen (Appreturmitteln u. dgl.) behandelt, um der Ware einen besonderen Grad von Glanz, Glätte, Weichheit, Geschmeidigkeit usw. zu verleihen. Die Art der Zurichtung (Veredelung) einer Ware ist abhängig von dem Zweck, zu welchem sie später verwendet werden soll. Zur Veredlung der verschiedenartigen Gewebe und Gespinste dienen die Appretur- und Schlichtemittel. Nachstehend sollen diese Mittel (hauptsächlich neuere) bezüglich ihrer Eigenschaften und ihrer Anwendung besprochen werden. Eine Besprechung solcher Substanzen, deren man sich zur Imprägnierung von Geweben und Garnen behufs Erzielung von Wasserdichtigkeit und Flammensicherheit bedient, ist nicht beabsichtigt.

Man kann die zum Appretieren und Schlichten benützten Verbindungen folgendermaßen gruppieren:
1. Verschiedene Stärkearten, Stärke enthaltende Mehle, Dextrin (aus Stärke erzeugt), sogenannte Stärkepräparate (aus Stärke hergestellt), Protamol (aus Reis hergestellt), Diastafor, Gummiarten, Tragant, Tragasol, Leim (Gelatine), Glykom (gesetzlich geschützter Ersatz für Tragant und Leim[3]), Glykose (Traubenzucker), Pflanzenschleime (vegetabilische Gallerten, Norgine), Albuminkörper, Harze, gewisse Wachsarten. Alle vorerwähnten Mittel dienen zum Steifen, Glänzen, Griffigmachen (z. B. Glykom) und besitzen auch klebende Kraft (Gummi, Leim).

2. Fettkörper (Talg usw.), Paraffine, Glyzerin, Seifen, (Monopolseife von Stockhausen u. Traiser, Krefeld, Dedege-Seife usw.), Türkischrotöl, Softening[4]) (besonders als Ersatz für Fett, Oele, Glyzerin). Diese Verbindungen verwendet man dazu, um Stoffe weich, glänzend und geschmeidig zu machen; besonders soll durch diese Mittel der harte Griff gesteifter (gestärkter) Stoffe gemildert werden. Sie dienen aber auch dazu, um etwaige Füllmittel (Salze) besser binden zu können. Durch einen Zusatz von Monopol-

[1]) Schatz: Einfluß der Appretur etc.". Diss. Leipzig 1902.
[2]) Bottler, Appretur- und Imprägniermittel, Berlin (Berg & Schoch).

[3]) Krefelder Seifenfabrik Stockhausen & Traiser.
[4]) F. Gantert, Barmen.



seife (zur Schlichte- bezw. Appreturmasse) erzielt man bei Baumwollwaren Weichheit und vollen Griff. Die Haltbarkeit der zur Baumwoll- und Wollappretur verwendeten Mischungen wird durch Beifügung von Monopolseife gesteigert.

3. Beschwerungs- und Füllmittel. Hierher gehören: China-Clay (kieselsaure Tonerde, ein feiner weißer Ton), Kalksalze (Gips usw.), Barytsalze (Schwerspat, Bariumkarbonat), Zinkverbindungen (Zinkchlorid, Zinkoxyd) und besonders Magnesiumverbindungen [Magnesiumoxyd (Magnesia), Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Magnesiumsilikat (Talk)]. Von hygroskopischen Substanzen sind hieher zu rechnen Glyzerin und Glykose. Hygroskopisch sind auch die Magnesiasalze wie Magnesiumchlorid und Zinksalze (Zinkchlorid). Von den letzteren darf man nicht zuviel verwenden, da sonst die Waren an feuchter Luft nass und lappig werden.

4. Antiseptische (fäulniswidrige) Mittel. Diese werden den Appreturmassen beigefügt, um deren Haltbarkeit zu steigern und Pilz- und Schimmelbildung zu verhindern. Als die besten sind anzuführen: Zinkchlorid, Zinksulfat, Salizylsäure, Betanaphtol, Formalin. Es werden auch noch andere Körper wie Kampfer, Borax, Borsäure, Tannin usw. benützt, welche aber zur Erreichung des genannten Zweckes weniger gut geeignet sind.

5. Mittel zum Nuancieren und Färben der Apprete sind: Ultramarinblau, Pariserblau, Mineralfarbstoffe (Eisenoxyd, Ockerarten, Manganbraun, Mennige u. dgl.), Salzfarben usw. Ultramarinblau wird benutzt, um den gelblichen Stich eines Stoffes in mehr oder weniger reines Weiß zu verwandeln. Chinaclay und auch andere in der Appretur verwendete Substanzen absorbieren Ultramarin. Pariserblau und die übrigen Farben dienen dazu, um einem weißen oder bedruckten Stoff eine bestimmte Färbung zu erteilen, oder bei einer gefärbten Ware, damit nicht ihre Färbung durch eine daraufkommende weiße Appreturmasse eine Trübung erleide.[5])

Wie schon früher erwähnt wurde, sollen in dieser Abhandlung hauptsächlich neuere Appretur- und Schlichtmittel einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Aus Gruppe 1 der vorliegenden Einteilung ist das schon seit längerer Zeit im Handel befindliche sirupartige Produkt, genannt „Diastafor“[6]), zu nennen. Diastafor ist in warmem Wasser völlig löslich und die Lösung, welche viel Zucker, sogenannte Achroodextrine, Extraktivstoffe und unwesentliche Mineralsubstanzen enthält, verhält sich indifferent gegen vegetabilische und animalische Fasern, sowie gegen natürliche und künstliche Farbstoffe. Das Präparat wird wegen seines Diastasegehaltes besonders als Entschlichtungs- und Verzuckerungsmittel verwendet; man benützt es aber auch zur Herstellung von Schlicht- und Appreturmitteln. Zu letzterem Behufe wird aus Stärke unter der Einwirkung von Diastafor ein Pflanzenleim erzeugt, der aus löslicher Stärke, Dextrin und etwas Maltose besteht. Durch längere oder kürzere Einwirkungsdauer von Diastafor auf Kartoffelmehl lassen sich leicht verschiedene Effekte in der Appretur erzielen, je nachdem diese weicher, härter oder elastischer ausfallen sollen. Den mit Hilfe von Diastafor hergestellten Schlichten und Appretmassen ist nach der Fertigstellung (Fertigkochen) stets ein antiseptisches Mittel (Chlorzink, Formalin usw.) beizufügen. Man verwendet Diastafor für alle Zweige der Schlichterei und Appretur. Zur Herstellung vieler, im Handel unter verschiedenen Namen vorkommender Appreturmittel wird Stärke mit Chemikalien (Natronlauge, Chlorkalklösung, Natrium-Hypochloritlösung) aufgeschlossen; bei Verwendung von Natronlauge neutralisiert man den erhaltenen wasserhellen Kleister nach längerem Stehen mit Säuren, während bei Anwendung von Chlorkalklösung der Ueberschuß an Hypochlorit durch Kochen zerstört wird. Die aufgeschlossenen Stärken sind Präparate, welche eine gute Durchdringungskraft besitzen; man kann mittels derselben den Geweben einen festeren Griff erteilen. Im Handel kommen sie gewöhnlich in Form von grauweißen, zähflüssigen, etwas durchscheinenden Massen vor, welche sich — in Wasser aufgekocht — fast klar auflösen. Zur Bereitung der unter der Bezeichnung „lösliche Stärken“ im Handel befindlichen Produkte, welche sich in Wasser beim Erwärmen völlig auflösen, dienen verschiedene chemische Behandlungsweisen. Man läßt auf unverkleisterte Stärke Säuren, Alkalien, Chlor und Oxydationsmittel (z. B. Ammoniumpersulfat, Perborat usw.) einwirken. Neuerdings kommen lösliche Stärkepräparate im Handel vor, die aus Estern der Stärke mit organischen Säuren (z. B. Fekulose) oder aus Estern der Stärke mit organischen und anorganischen Säuren (z. B. Amylose) bestehen; sie finden Verwendung als Schlichtmittel. Im allgemeinen benützt man die löslichen Stärken in Verbindung mit Dextrin, gewöhnlicher Stärke und Wachs; sie verleihen den Waren Weiche und erhalten den natürlichen Glanz. „Protamol“ (pat.) ist ein aus Reis hergestelltes Produkt, welches in Form eines weißen oder schwach gelblichen Pulvers seit einigen Jahren im Handel vorkommt. Es enthält neben Reisstärke aufgeschlossenes Protein (ca. 9% Pflanzeneiweiß, Kleber), Fett (1%) und Wasser (9%). Man verwendet Protamol als Klebemittel und als Appretur- und Schlichtmittel. Der bei 60—70° mit Wasser entstehende Kleister haftet sehr gut auf Papier, Pappe, Holz, Textilstoffen usw. Zur Herstellung des Kleisters verrührt man Protamol mit kaltem Wasser, gießt die Mischung unter Umrühren in kochendes Wasser und läßt dann einige Minuten aufkochen. In seiner Wirkung steht Protamol zwischen Dextrin und Stärke; es verleiht den Geweben natürlichen Griff; die appretierten Waren erhalten beim Kalandieren und Mangeln schönen Glanz. Protamol verhält sich indifferent gegen Farben und dient als Appreturmittel für Baumwoll-, Halbleinen- und Leinenwaren (Stärke- und Dextrinzusatz), für Buntgewebe, einfärbige Waren usw.; auch zum Schlichten baumwollener Ketten, zum Leimen wollener Ketten u. dgl. ist es gut brauchbar. In neuerer Zeit kommen im Handel zu Appreturzwecken empfohlene Präparate vor, die als „Norgine“ bezeichnet werden. Man gewinnt die „Norgine“, welche zur Gruppe der Pflanzenschleime gehören, aus Meeresalgen (Tangarten). Im Handel finden sich diese Präparate in verschiedener Form, z. B. als gelbe, spröde Lamellen, die in heißem Wasser zunächst stark aufquellen und dann bei längerer Behandlung einen gleichartigen Schleim liefern. Zu den der Gruppe der Pflanzenschleime nahestehenden Produkten gehört die im Handel vorkommende „Griffonage“; hieher ist auch ein aus den Samen des Johannisbrotbaumes hergestelltes Produkt zu rechnen, welches seit einigen Jahren unter dem Namen „Gummi Tragasol“ im Handel vorkommt. Tragasol (pat.[7]) wird in der Appretur und Schlichterei benützt;

[5]) Bottler, Appretur- und Imprägniermittel, Berlin, Verlag von Berg & Schoch.

[6]) Diamalt-Akt.-Gesellschaft, München II.

[7]) D. R.-P. 189515 Kl. 22i, Gum. Tragasol Co. Lt. Hooton Chesire.



es steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Tragant sehr nahe. Glanz-Appretin[8]) ist ein im Handel vorkommendes, besonders für die Appretur von weißen, gefärbten und bedruckten Baumwollwaren geeignetes Präparat; es ist weiß, von salbenartiger Konsistenz und besitzt einen an Wachs erinnernden Geruch. Man gebraucht dieses Produkt hauptsächlich als Zusatz zu den diversen Stärkesorten (Kartoffel- und Reismehl, Weizen- und Maisstärke), und es wird je nach der Anwendung (25—30 Teile Glanz-Appretin auf 100 Teile Stärke) ein weicher, geschmeidiger, wie auch festerer, knirschender Griff, sowie ein feiner, natürlicher Glanz erzielt. Auch durch Zusatz von sogenanntem Glanzgummi, bezeichnet als „Sinoline"[9]), zu Stärke kann man verschiedenen Webwaren, besonders Damastgewebe, Brillantine, Piqué, Futterstoffen, sowie auch Shirting und Leinwand, einen seidenartigen Griff und Glanz, sowie Weichheit, verleihen. „Sinoline" kommt in Form einer weißen, dick-zähflüssigen, klebrigen, glänzenden Masse vor, die in heißem Wasser löslich ist. Behufs Herstellung eines mittelschweren, gut glänzenden Apprets (100 Liter) wird z. B. Sinoline (1,5 kg) in heißem Wasser (7,5 Liter) völlig gelöst und diese Lösung gießt man in jenes heiße Wasser (80 Liter), in welchem die Stärke (15 kg) gekocht werden soll. Die Stärke wird in das mit der Gummilösung vermischte Wasser gegeben und dann gekocht. (Fortsetzung folgt.)

[8]) Louis Blumer in Zwickau.

[9]) Bernfeld und Rosenberg in Wien.

Tabellarische Uebersicht über die aus der Patentliteratur bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum Vulkanisieren des Kautschuks, der Guttapercha oder dgl.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Berlin.

Unter Vulkanisation des Kautschuks und der Guttapercha versteht man bekanntlich das Behandeln der genannten Stoffe mit Schwefel oder Schwefel abgebenden Verbindungen bei erhöhter Temperatur, zum Zwecke, ihre Widerstandsfähigkeit gegen tiefe und hohe Temperaturen, sowie Chemikalien zu erhöhen.

Im Nachfolgenden sei eine tabellarische Uebersicht über die hierbei in Frage kommenden Verfahren und Vorrichtungen, soweit solche aus der Patentliteratur bekannt geworden sind, gegeben.

I. Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk oder dergleichen.

a) Anwendung von Schwefel.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat.-Nr.		
9952/1843	Hancock	Eintauchen in geschmolzenem Schwefel, oder Erhitzen eines Kautschuk-Schwefelgemisches.
10027/1844	Newton	Erhitzen mit Schwefel.
10270/1844	Brockedon	„ „ „
10550/1845	Broomann	„ „ „
10692/1845	Keene	Eintauchen in geschmolzenem Schwefel oder Aussetzen des Kautschuks Schwefeldämpfen.
11575/1847	Hancock	Erhitzen mit Schwefel.
12007/1847	„	„ „ „
12136/1848	Barlow und Forster	„ „ „
12262/1848	Ricardo	Erhitzen von Guttapercha mit Schwefel.
12407/1849	Nickels	Erhitzen des Kautschuks mit Schwefel.
12986/1850	Richards, Taylor und Wylde	Kautschuk wird in einer alkalischen Schwefelsuspension gekocht.
13062/1850	Siemens	Erhitzen des Kautschuks mit Schwefel.
13170/1850	Newton	„ „ „ „ „
13542/1851	„	„ „ „ „ „
14306, 14348, 6, 16, 19, 24, 28 / 1852	Poole	„ „ „ „ „
30, 33, 37, 43, 163 / 1852	Poole	Kautschuk mit Schwefel erhitzt.
1095, 1690, 1693, 1694, 2007, 2008, 2009 / 1853	Goodyear	Erhitzen des Kautschuks mit Schwefel.
2406/1853	Gidley und Muschamp	„ „
2430/1853	Johnson	„ „
2933/1953	Goodyear	„ „
1820/1854	Johnson	„ „
506/1855	Johnson, J. H.	Der Kautschuk oder die Kautschukartikel werden in ein offenes Bad von geschmolzenem Schwefel eingetaucht.
875/1855	„	Den zu vulkanisierenden Kautschukgegenständen wird vor dem Formen Schwefel einverleibt oder der Kautschuk wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und in die Formen eingebracht. Dann werden letztere durch Dampf erhitzt. Auch kann nach Vorschrift des britischen Patentes Nr. 506/1855 verfahren werden.
1149/1855	„	Der Kautschuk oder die Guttapercha werden auf gravierten oder glatten Glasplatten vulkanisiert.
305/1856	Turner, W. A.	Dem zu vulkanisierenden Kautschuk werden außer Schwefel geringe Mengen Wismut oder Blei zugemischt.
500/1856	Johnson, J. A.	Kautschuk wird mit einem Schwefelüberschuß auf Glas- oder Metallplatten vulkanisiert, in Streifen geschnitten, durch Erhitzen erweicht und dann zwischen geheizten Walzen gerollt oder gehämmert.
524/1856	Turner, W. A.	Elastischer und hohen Temperaturen beständiger Kautschuk wird erhalten durch Erhitzen des letzteren unter Zusatz von Wismut, Zinn, Blei und Schwefel.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat.-Nr.		
948/1857	Johnson, J. H.	Kautschuk wird in Stücke zerschnitten, mit Schwefel, feinzerteilter Kohle oder Holzmehl (Rosenholz oder Mahagoni) zu Platten gewalzt und mittels Hochdruckdampf auf Zinn- oder Glasplatten erhitzt.
1708/1857	Day, H. H.	Kautschuk oder Guttapercha werden mit Schwefel und Pfeifenton oder einem anderen gasabsorbierenden Material gemischt erhitzt.
2497/1857	Lejeune, E. A.	Kautschukplatten werden in geeigneten Formen mit Schwefel erhitzt und dann in ein Bad von geschmolzenem Schwefel eingebracht oder in einem Dampfbad behandelt.
777/1858	Parmelee, S. T.	Gewebe werden auf beiden Seiten mit Kautschuk oder Guttapercha versehen und vulkanisiert.
1280/1858	Dunlop, J. M.	Walzen oder Kerne werden mit Kautschuk bedeckt und dann vulkanisiert.
1609/1858	Putuam, C. S.	Kautschuk wird unter Druck mittels Dampf vulkanisiert; Apparatur.
1728/1858	Dodge, N. S.	Fein zerteilter vulkanisierter Kautschuk wird in Wasser bis zur Plastizität gekocht.
1853/1858	Johnson, J. H.	Kautschuk wird gereinigt, mit Alkali behandelt und mit Schwefel auf 275 bis 300° F. erhitzt.
2251/1858	Hope, L.	Kautschuk oder Guttapercha werden gemahlen, mit Schwefel gemischt und auf Drähte aufgebracht und schließlich auf 300° F. erhitzt.
2288/1858	Cowper, C.	Kautschuk oder Guttapercha werden mit anderen vulkanisierbaren Gummis erhitzt.
2553/1858	Lavater, M. L. J.	Kautschuk wird in Formen verschiedener Art gebracht und dann vulkanisiert.
2555/1858	Woodcock, A. B. und Dunlop, J. M.	Geformter Kautschuk wird vulkanisiert.
193/1859	Childs, J.	Kautschuk oder Guttapercha werden mit Schwefel gemischt, geformt und durch Dampf erhitzt.
951/1859	Silver, H. A.	Drähte werden mit Kautschuk und ev. Schwefel bedeckt und durch geschmolzenen Schwefel hindurchgeführt.
1239/1859	Childs, J.	Kautschuk oder Guttapercha wird in einem Kalkhydrat oder eine andere hydratische Substanz enthaltendem Gefäß erhitzt.
1840/1859	Bousfield, G. T.	Gummi wird heiß mit Schwefel verknetet und 4—8 Stunden auf 290° F. erhitzt.
2637/1859	Pitman, J. T.	Kautschuk- oder Guttaperchaartikel werden in einem Metallbad (Wismut, Blei und Zinn) auf 225—275° F. erhitzt.
2978/1859	Newton, W. E.	Treibriemen oder dgl. werden aus Gewebe und Kautschuk oder Guttapercha hergestellt und vulkanisiert.
227/1860	Daft, T. B.	Metallplatten werden auf beiden Seiten mit Kautschuk(platten) versehen und vulkanisiert.
946/1860	Richard, A. C.	Gewebe werden mit Kautschuk oder dgl. bedeckt und vulkanisiert = Treibriemen.
1777/1860	Noirot, J. B. J.	Kautschukröhren u. dgl. werden in zwei Absätzen vulkanisiert.
1873/1860	Pitman, J. T.	Kautschuk-Gewebekombinationen werden durch Dampf unter Druck vulkanisiert.
1957/1860	Newton, A. V.	Vulkanisierter Kautschuk wird gemahlen in vegetabilischen Teer oder Harzdestillationsrückstände eingelegt, dann mit Rohkautschuk gemischt und vulkanisiert.
1661/1860	„	Aus Kautschuk und Gewebe hergestellte Treibriemen werden auf geheizten Walzen vulkanisiert.
569/1861	Silver, H. A. u. Griffin, H.	Vulkanisierung von mit Gewebeeinlagen versehenen Kautschukkörpern.
697/1861	Brooman, R. A.	Kautschuk wird mit Füllstoffen in Pastenform gebracht, mit einer gewöhnlichen Kautschuklösung gemischt, geformt und auf 300—335° F. erhitzt.
2515/1861	Baggs, J. und Parkes, J. T.	Kautschuk wird gebleicht und vulkanisiert.
2574/1861	Forster, T.	Vulkanisierter Kautschuk wird zwischen auf 120° F. erhitzten Walzen gemahlen, mit Guttapercha und Schwefel gemischt, geformt und dann 5½ Stunden auf 300° F. erhitzt.
2800/1861	Shepard, W. A.	Kautschuk und Guttapercha werden gewaschen, zerkleinert und in einen Kessel bei 300—400° F. mit Schwefeldämpfen behandelt.
1542/1862	La Bastida, E. de	Kautschukplatten werden gepreßt und gleichzeitig vulkanisiert.
1924/1862	„	Kautschukröhren werden in einer dampfgeheizten Presse vulkanisiert.
2049/1862	Daft, T. B.	Kautschuk und Schwefel werden zu Platten geformt und der Einwirkung von kochendem Wasser oder Dampf ausgesetzt.
2815/1862	Fuller, J.	Drähte werden mit Kautschuk und Schwefel überzogen und erhitzt.
985/1863	Ford, A. und Rigg, R.	Vulkanisierter Kautschuk wird mit Alkali behandelt, pulverisiert und durch Dampf vulkanisiert.
1506/1863	Jennings, J. G. und Lavater, M. L. J.	Kautschukgegenstände werden vulkanisiert.
2330/1863	Hutchinson, H.	Kautschuk wird in einer Form, deren Mantel mit überhitztem Dampf beheizt wird, vulkanisiert.
2236/1864	Ritchie, J. H.	Gemisch von Kautschuk und Guttapercha wird mit 4—5% Schwefel auf 300° F. 3—4 Stunden lang erhitzt = Vulkanit.
176/1865	Stevens, B. F.	Anwendung eines Gemisches von gekochtem Leinöl oder dgl. und Schwefel zum Vulkanisieren des Kautschuks.
1257/1865	Mayall, F. J.	Kautschuk oder Guttapercha werden mit 6 Teilen Schwefel auf 16 Teile Gummi auf 235° F. 3 Stunden lang erhitzt = Stereotypplatten.
3347/1865	Silver, H. A.	Mit Kautschuk überzogene Kabel werden in Dampfpressen erhitzt.
1257/1866	Bourne, S.	Kautschukkörper werden mit Holzkohle desodorisiert und gleichzeitig dem Vulkanisationsprozeß unterworfen.
1750/1868	Gray, M.	Mit Kautschuk überzogene Kabel werden in einem mit zwei Oeffnungen für die Kabelenden versehenen Kessel unter Dampf vulkanisiert.
2500/1876	Lake, W. R.	In Formen gebrachter mit Schwefel gemischter Kautschuk wird unter hydraulischem oder anderen Druck mit Dampf erhitzt.
5054/1876	Dorendorff, R.	Mit Schwefel gemischter, geformter Kautschuk wird mittels bei Niederdruck überhitzten Dampf erhitzt.
4393/1877	Boddy, J. H.	Mit faserigem Material vermischter Kautschuk wird in einer erhitzten Presse vulkanisiert.
2973/1879	Campbell, J. S.	Vulkanisieren von Kautschukplatten mittelst Dampf unter Druck.
47/1880	Gerner, H.	Kautschuk wird im Gemisch mit Kampfer und Schwefel in geschlossenen Gefässen in Alkohol erhitzt.
787/1881	Rowley, T.	Geformter, mit Schwefel gemischter Kautschuk wird in alkalischen Lösungen erhitzt.
3793/1881	Mills, B. J. B.	Hohle Kautschukartikel werden in Wasser unter Druck erhitzt.
2554/1882	Johnson, J. H.	Schwefel wird in Lösungen von inerten Salzen ($CaCl_2$, K_2CO_3, $NaC_2H_4O_2$, KNO_3) Glyzerin od. in Oele eingebracht und dann die zu vulkanisierenden Kautschukartikel in Formen oder Geweben in das Gemisch eingetaucht bei 140 oder 150° C.
7914/1885	Wilhoft, F.	Kautschuk wird mit 2—3% Schwefel gemischt, geformt und mit Dampf bei 330—360° F. erhitzt.
10058/1885	Seabury, F. W.	Der Kautschuk wird mit überhitztem Dampf in einer erhitzten Kammer vulkanisiert.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat.-Nr.		
7311/1886	Mills, B. J. B.	Mit Kautschuk überzogene Kabel werden im Dampf bei 250° F. 40 Minuten lang erhitzt.
16775/1886	"	Kautschukblätter werden mit gepulvertem Schwefel bedeckt, erwärmt und in Wasser mit Dampf bei 4—5 Atm. 30—35 Min. lang behandelt.
4949/1887	Wood, A. M.	Mit Kautschukschwamm bedeckte Kabel werden in gespanntem Zustande mit Dampf behandelt.
16455/1887	Thame, H.	Mit Bleispänen versehene Kautschukplatten werden unter Druck in Formen, die in einem Dampfzylinder untergebracht sind, auf 300° F. erhitzt.
394/1888	Wilhoft, F.	Kautschuk wird mit in Gegenwart eines Fettes, Harzes oder dergl. geschmolzenem Schwefel gemischt.
9822/1890	Kiel, W.	Kautschuk wird mit Schwefel auf etwa 300° F. erhitzt.
17197/1890	Fawsitt, C. A.	Der zum Vulkanisieren verwendete Schwefel wird mit einem Jod- oder Bromsalz und Anilin oder dergl. vermischt, wodurch dem Kautschuk eine beträchtliche Transparenz verliehen werden soll.
8592/1891	Johnson, J. H.	Luftschläuche werden im Innern durch Dampf vulkanisiert.
3555/1896	Richardson, J. C.	Aus Terpentin oder dergl. gewonnene Oele vom spez. Gew. 0,955 oder ihre Hydrochloride werden mit oxydierenden und ev. chlorierenden Agentien behandelt. — Mit Schwefel verwendbare Vulkanisiermttel.
2611/1905	Richardson, J. und Marr A.	Auf beiden Seiten mit Kautschuk überzogenes Papier wird vulkanisiert.
11494/1907	Köhler, H.	Naphthalin und Schwefel werden zusammengeschmolzen. Wird die Masse mit einem Naphthalinlösungsmittel behandelt, so resultiert fein verteilter, für Vulkanisierzwecke geeigneter Schwefel.
18497/1911	Clarkson, W.	Kautschukmilch wird mit sublimiertem Schwefel und Kieselgur u. dergl. gemischt und dann zur Koagulation gebracht.
D. R.-Patent Nr.		
3552	Schwantz jr., C.	Paragummi im Gemisch mit Schwefel und Glyzerin, sowie Füllstoffen wird der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt.
7626	Scherff, J.	Kautschuk wird mit Schwefelblumen und ungebleichter Holzzellulose vermischt.
22359	de la Tour, H. M. F. und A. M. A.	Erhitzen des Kautschukschwefelgemisches in einem Wasserbad, dessen Siedepunkt durch Zusatz löslicher Salze auf 140—150° gebracht ist.
Franz. Patent Nr.		
329519	Société Geoffroy und Delore	Vulkanisieren unter Ammoniakgaszusatz.
381680	Destot, E.	Anwendung von bei konstanter Temperatur siedenden Flüssigkeiten zum Vulkanisieren.
396620	Lamy, M.	Einwirkenlassen eines nicht oxydierenden Gases unter Druck auf den Kautschuk unter Erhitzung.
419281	Paulet, F.	Zusatz von Jod zu den gefärbten Kautschukgegenständen vor der Vulkanisation.
Amerik. Patent Nr.		
528264	Traun, H.	Vulkanisieren von Hartgummi durch Erhitzen von Weichgummi, Schwefel und pulverisiertem Aluminium.
837865	Morgan, H. W.	Der zu vulkanisierende Kautschuk wird in einem Lösungsmittel gelöst, Schwefel zugesetzt und mit Ozon behandelt.

b) Anwendung von Schwefel(mono)chlorid.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat. Nr.		
11147/1846	Parkes	Behandeln des Kautschuks mit Schwefelchlorid.
11455/1846	Brockedon und Hancock	"
2479/1854	Dudivier u. Chaudet	"
2866/1857	Macintosh	"
274/1858	"	"
2394/1858	Wray	"
201/1859	Moseley	"
865/1859	"	"
1560/1860	Macintosh	"
1192/1861	Godefroy	"
2779/1861	Bowra	"
1651/1862	Newton	"
2634/1862	Henry	"
3331/1862	Hancock und Silver	"
67/1863	Hull	"
2367/1863	Spill, Briggs und Spill	"
2386/1863	Mulholland	"
2893/1863	Jennings u. Lavater	"
562/1964	Humphrey	"
1577/1864	Turner und Clark	"
398/1865	Fontainemoreau	"
3215/1868	Forster, T. u. Heartfield, J.	Kautschukhäutchen werden mittels durch Schwefelkohlenstoff verdünntem Schwefelchlorid vulkanisiert.
1549/1875	Young, J.	Mit Kautschuk überzogene Gewebe werden mit einer Vulkanisierlösung behandelt.
1532/1877	Forster, T.	Geformter Kautschuk wird in eine Schwefelchlorid - Schwefelkohlenstofflösung eingetaucht oder mit Schwefelchloriddämpfen behandelt.
5525/1883	Typke, P. G. W., King, W. R. und Warren, T. T. P. B.	Bei 100 und 212° F. übergehende Petroleumfraktion wird mit Schwefelsäure und dann mit Alkali behandelt und destilliert bis zum spez. Gew. 0,680 bis 0,690 = Ersatz dss Schwefelkohlenstoffs bei der Vulkanisierung mit Schwefelchlorid.
17721/1888	Levinstein, O. J.	Kautschukstoffe werden mit Talk, Steatit, Kreide oder dergl. überzogen, mit Schwefelchlorid vulkanisiert und in Alkalikarbonatlösung gekocht.
15347/1895 D.R.-Pat. Nr. 85236	Dreyfus, C.	Kautschuk wird mittels in Benzin gelöstem Schwefelchlorid vulkanisiert.
Brit. Pat. Nr. 17289 A/1904	Bowley, A. S. und Hammer, T. W.	Kautschukkörper werden mit Schwefelchlorid-Schwefelkohlenstofflösung befeuchtet und gepreßt.
Franz. Patent Nr. 338604, 349981, und 350129, Zus.-Patente Nr. 2704, 5181 u. 4276	Le Roy, G. A.	Vulkanisieren mit Hilfe eines Hypochlorits, Schwefelpulvers, Schwefelchlorürs oder -bromürs und den üblichen Lösungsmitteln in dazu geeigneter Apparatur.
384030	"	Anwendung von Vulkanisierflüssigkeiten.
384061	Gouillardon, S.	Eine mit Schwefel gesättigte Schwefelchlorürlösung (8—10%) in Schwefelkohlenstoff (90—92%) = Vulkanisierflüssigkeit.
Amerik. Pat. Nr. 518046	Raymond, J. M.	Gemisch von Benzol, Schwefelmonochlorid, Kampfer und Oelsäure = Vulkanisierflüssigkeit.
D. R.-Patent Nr.		
2265	Abbot, W.	Mit einer Kautschukdecke versehene Gewebe werden der Einwirkung von Schwefelchloriddämpfen ausgesetzt.
112118	Zieger und Wiegand	Die Gummiwaren werden nach dem Eintauchen in die Vulkanisierflüssigkeit in einem trockenen Luftstrom getrocknet.
139829	Boegel, F.	Man taucht den Kautschuk oder die Kautschukgegenstände in eine Flüssigkeit, die durch Verdünnen von Chloridschwefel mit leichten aber nicht flüchtigen Mineralölen (0,835—0,86 spez. Gew.), wie z. B. Vaselinöl, Spindelöl, Thüringer Paraffinöl entstanden ist.

c) Anwendung von Metallsulfiden, -sulfiten oder dergl.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat. Nr.		
11575/1847	Hancock, Ch.	Behandeln des Kautschuks mit Antimontrisulfid.
12591/1849	Bucke, W. H.	
13721/1851	Moulton, St.	
1260/1855	Scoutetten, H. J.	
500/1857	Jeune, F. Ch.	
2541/1866	Forster, Th.	
11032/1846	Hancock, Ch.	Behandeln des Kautschuks mit Arsentrisulfid.
11147/1846	Parkes, A.	
11455/1846	Brockedon u. Hancock	
13721/1851	Moulton, St.	
2541/1866	Forster, Th.	
11567/1847	Moulton, St.	Behandeln des Kautschuks mit Bleisulfid.
13721/1851	"	
500/1852	Cooley, A. J.	
2404/1853	Rider, E.	
1007/1864	Jennings u. Lavater	
398/1865	Fontainemorreau	
11567/1847	Moulton, St.	Behandeln des Kautschuks mit Bleihyposulfit.
13721/1851	"	
500/1852	Cooley, A. J.	
2404/1853	Rider, E.	
2800/1861	Stephard	
1007/1864	Jennings und Lavater	
398/1865	Fontainemorreau	
2865/1856	Rider, E.	Guttapercha, Schwefel, Bleihyposulfit oder Zinkhyposulfit und Bleioxyd werden gemischt und bis auf 265° F. erhitzt.
13721/1851	Moulton, St.	Behandeln des Kautschuks mit Zinksulfid, -sulfit oder -hyposulfit.
14230/1852	Rider	
419/1853	Johnson	
1414/1853	Brookes	
2404/1853, 2865/1856	Rider	
777/1857	Ninck	
2962/1859	Rostaing	
398/1865	Fontainemorreau	
2541/1866	Forster	
1218/1864	Bateman	Behandeln des Kautschuks mit Quecksilbersulfid.
2541/1866	Forster, Th.	
1048/1859	Brooman, R. A.	Kautschuk wird in ein Benzinbad eingeführt, Quecksilbersulfid (5%) oder Schwefelbromid (2%) eingeführt, dann in eine Chlorkalziumlösung eingetaucht, gewaschen, getrocknet und auf 60—70° F. erwärmt.
11874/1847	Hancock, Ch.	Behandeln des Kautschuks mit Alkalisulfid.
13721/1851	Moulton, St.	
2091/1883	Walker, J.	Gummi, Gummi elastikum und Harze werden in einer sulfoalkalischen Flüssigkeit gelöst = Lösung zum Vulkanisieren von Kautschukartikeln.
11575/1847	Hancock, Ch.	Behandeln des Kautschuks mit Kalziumsulfid.
13721/1851	Moulton, St.	
398/1865	Fontainemorreau	
2706/1879	Spence, J. B.	Natürliche metallische Sulfide (Kupfer-, Eisensulfid) werden pulverisiert und mit geschmolzenem Schwefel gemischt. Die erhaltene Masse soll als Kautschukvulkanisiermittel Verwendung finden.
D. R.-Patent Nr. 219525	Bloch, J.	Kautschuk wird mit Wasserstoffpersulfiden in Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung der Persulfids begünstigenden Stoffen vulkanisiert.
Brit. Pat. Nr. 11940/1847	Westhead	Behandeln des Kautschuks mit Schwefeldioxyd.

d) Anwendung anderer als der genannten Verbindungen.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat. Nr.		
11147/1846	Parkes, A.	Anwendung von Chloriden, Bromiden, Jodiden oder Phosphiden des Schwefels.
11455/1846	Brockedon u. Hancock	
2479/1854	Duvivier und Chaudet	
Amerik. Pat. Nr. 906306, Brit. Pat. Nr. 9956/1908	Scherpe, H. (Dr. Degen und Kuth)	Vulkanisieren einer Kautschuklösung mit Hilfe einer Kohlenstofftetrachlorid-Jodlösung.
Franz. Pat. Nr. 350146, D. R.-Pat. Nr. 183648	Le Roy, G. A.	Kautschuklösung gemischt mit Jodschwefel- oder Bromschwefelverbingen, des Phosphors, Arsens, Stickstoffs, Antimons = Vulkanisierflüssigkeit.
Französ. Pat. Nr. 355017	Germain, P.	Nitrozelluloselösung als Vulkanisiermittel.

II. Vorrichtungen zum Vulkanisieren des Kautschuks.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat. Nr.		
589/1859	Patrick, H. W.	Ovales Vulkanisiergefäß, in dem mittels Dampf oder auch trocken erhitzt werden kann.
608/1859	Belling, B. M.	Vulkanisiergefäß mit Luftzuführungskammer.
1875/1860	Pitmann, J. T.	Vulkanisierpresse.
1577/1864	Turner, A. u. Clark, J.	Vulkanisierapparat, bei welchem die Gummiplatten unter eine rotierende Walze in die Kaltvulkanisierflüssigkeit geführt werden.
726/1870	Jackson, C.	Kautschuk wird in einem Kessel, der automatisch seine Beheizung regelt, durch Dampf vulkanisiert.
1715/1873	Jamieson, A.	Regelungsvorrichtung für die Temperatur an Kautschukvulkanisierapparaten.
3904/1875	Mori, F.	Vulkanisiergefäß mit elektrischem Thermostatregulator.
4115/1875	Henley, W. T.	Mit Kautschuk überzogene Leiter werden in einem mit heißem Paraffin, Ozokerit oder dgl. beschickten Kessel erhitzt.
1184/1879, D. R.-Patent Nr. 6512	Brewster, R.	Vulkanisierkessel.
Brit. Pat. Nr. 1093/1881	Clark, A. M.	(Dampf-)Vulkanisierkessel mit Dampfdruckreguliervorrichtung.
2341/1883	Lake, H. H.	Vulkanisiergefäß für Kautschukartikel langer Form.
5218/1884	"	Kautschukplattenvulkanisator.
9170/1884	Birley, H. C.	Die Enden von Kautschukschläuchen werden vereinigt und unter Druck vulkanisiert.
3393/1885	Allison, H. J.	Vulkanisierapparat für mit Kautschuk überzogene Flaschenstopfen.
4460/1885	Lawrence, P.	Vulkanisierpresse.
5828/1885	Mills, B. J. B.	Die Kautschuckhüllen für Kabel werden in dünne Metallfolien gewickelt, auf einer Trommel in zwei oder drei Lagen aufgewunden und unterDrehen und Druck erhitzt.
4477/1887	Rutterford, C. F.	Druckgefäß zum Vulkanisieren des Kautschuks.
6062/1887	Salt, G. H.	Mit Rinnen ausgestatteter Vulkanisator für zahnärztliche Zwecke.
10802/1887	Birley, H. C.	Kautschukkissen oder dgl. werden durch Dampf im Innern in geeigneten Formen vulkanisiert.
15680/1887	Waddington, H. H.	Mit Kautschuk überzogene Gewebe oder dergl. werden über Rollen durch eine geheizte Kammer geführt.
9604/1888, D. R.-Patent Nr. 48985	Wirth, J.	Vulkanisator, bestehend aus einer Kombination von Dampferzeuger und Vulkanisiergefäß in einem Behälter.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat. Nr.		
12656/1888	Hartley, W. C.	Mit Preßvorrichtung versehener Autoklav zum Vulkanisieren von Kautschukplatten für zahnärztliche Zwecke.
4360/1889	Wilson, T.	Vulkanisationsgefäße für schmale Kautschukplatten.
18843/1889	Pritzius, L.	Gipsformen werden erhitzt, der zu vulkanisierende Kautschuk wird dann hineingebracht und unter Druck durch Erhitzen vulkanisiert.
1268/1890 D. R.-Patent Nr. 56945	Rath, A. J.	Ringförmige Formen werden mit Kautschukringen gefüllt, übereinandergesetzt, zwischen Rahmen befestigt und dann mittels Dampf der Inhalt vulkanisiert.
Brit. Pat. Nr. 3399/1890	Davis, C. A.	Druckgefäß zum Vulkanisieren von Kautschukplatten für zahnärztliche Zwecke.
19636/1890	Heywood, J. K.	Form zum Vulkanisieren von Kautschukringen und -schläuchen.
20005/1890 und 14990/1891 u.	Gartrell J. H. und Knoeferl, F.	Druckgefäß für Vulkanisierzwecke (für zahnärztliche Zwecke).
4265/1892	Golding, W.	Mit Kanevas gefütterter Kautschukschlauchvulkanisierbehälter.
10171/1892	Waddington, H. H.	Formen zum Vulkanisieren von Kautschukringen oder -schläuchen.
12023/1892	Jeffery, T. B.	Kautschukschlauchreifen werden in ringförmigen Formen vulkanisiert.
13456/1892	Gray, C. H.	Verschluß für die Deckel von Vulkanisierkesseln.
15019/1892	Golding, W.	Form zum Vulkanisieren von Kautschukschläuchen.
23937/1892	Mannhardt, F.	Vulkanisierautoklav für zahnärztliche Zwecke.
952/1894	Cresswelll, W. H. und Coben, H. E.	Kautschukschlauchreifen werden über den Formen vulkanisiert.
7477/1894	Edmunds, H.	Vulkanisieren von mit Kautschuk überzogenen Kabeln in einem Block, der von geschmolzenem Metall umgeben ist.
14375/1894	Frankenburg, J.	Vulkanisierkammer mit Dampfrohren und einem endlosen Band.
21872/1894	Southworth, J. T. und C. Mackintosh & Co.	Vulkanisierapparat für flache endlose Kautschukbänder.
189/1895	Eves, J. V., O'Brien, W. D. und O'Brien, L. F.	Mit Gas geheizter Druckvulkanisierkessel.
11593/1895	Mosely, J.	Vulkanisiervorrichtung für Pneumatikreifen, die erst über runde oder elliptische Formen gezogen und dann zusammengedrückt werden.
12123/1895	Grundy, C. P.	Mit hydraulischer Presse ausgestatteter Vulkanisierapparat für zahnärztliche Zwecke.
12660/1895	Birnbaum, T.	Vulkanisierapparat für Gummikissen und dergl.
10089/1896 Amerik. Pat. Nr. 560123	Dougthy, H. J.	Vulkanisiermaschine, die mit Dampf, heißer Luft, Gas oder Elektrizität arbeitet.
Brit. Pat. Nr. 17237/1896	Knowles, J. T.	Luftschläuche werden in durch Dampf durchdringbaren Metallbehältern vulkanisiert.
17787/1896	Dodge, T. A.	Kautschukreifen werden zwecks Vulkanisirung über Ringe gezogen.
18769/1896	Bragg, K R.	Die zu vulkanisierenden zahnärztlichen Körper werden in dünnen Gefäßen in geeigneten Behältern untergebracht.
19817/1896	Boult, A. J.	Kautschukschläuche werden in geheizten Formen vulkanisiert.
20959/1896	Davis, P. J.	Vulkanisierautoklav.
21385/1896	Vereinigte Gummiwarenfabriken Harburg-Wien vorm. Menier	Herstellung und Vulkanisierung von Kautschukreifen.
22947/1896	Gomess, A. F. B.	Um einen elektrischen Leiter herumgelegter Kautschuk wird mit einem Gemisch von Schwefelchlorür u. Schwefelkohlenstoff vulkanisiert.
28980/1896	Home, C. S. u. Langley, J. W.	Vulkanisier- und Reparaturapparat für Kautschukschlauchreifen.
Britisches Pat. Nr.		
16247/1897	Edmunds, H.	Mit Kautschuk überzogene Kabel werden mit Hilfe eines aus geschmolzenen Harz oder oxydiertem Mineral bestehendeu Bades vulkanisiert.
24169/1895	Wolcott, H. G. und Rider, J. P.	Vulkanisierapparat für Kautschukbälle oder dergl.
1814/1897	Walker, T. F. und T. S.	Vulkanisierapparat mit Gasbrennerregulator.
23333/1897	Knoeferl, T.	Hermetischer Verschluß für Vulkanisierkessel.
26721/1897	Hopper, J.	Kautschuk wird in langen Spiralen vulkanisiert.
28016/1897	Mac Lulich, J. M.	Kautschuk wird zum Vulkanisieren aufgewunden.
5470/1898 Amer. Patent Nr. 617417 und 620233	Doughty, H. J.	Form- und Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
Brit. Pat. Nr. 5471/1898	„	Form- und Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
8793/1899 D. R.-Patent Nr. 126436	Falconnet, H. und Pérodeaud, M.	Ein gleichmäßiger Kautschukschlauchreifen wird vulkanisiert und dabei von innen gekühlt.
Brit. Pat. Nr. 10250/1899	Wicks, J. T.	Ein Kautschukschlauch wird mittels Wasser oder Dampf erhitzt und dann vulkanisiert durch Erhitzen von außen.
20508/1899 D. R.-Pat. Nr. 117776, amer. Pat. Nr. 646413	Collet, J. A.	Vorrichtung zum Formen und Vulkanisieren ringförmiger Kautschukartikel.
Brit. Pat. Nr. 2607/1900	Turner, F.	Fahrradreifen werden in Formen vulkanisiert.
5569/1900	Thompson, W. P.	Vulkanisieren von Gegenständen bestimmter Art in Pressen.
7631/1900	Doughty, H. J.	Vulkanisierformen für Kautschukbälle.
8515/1900	Hamet, H.	Vulkanisiervorrichtung, in der komprimierte Luft zum Loslösen der Körper von den Formen dient.
8567/1900 D. R.-Pat. Nr. 123469, österr. Pat. Nr. 5505	„ „	Vulkanisiervorrichtung für geformte Körper (Druckmittelzuführung).
Brit. Pat. Nr. 9167/1900 D. R.-Pat. Nr. 120827, schweiz. Pat. Nr. 26061	Doughty, H. J.	Ausdehnbare Vulkanisierform für die Ueberzüge von Radreifen.
Brit. Pat. Nr. 15471/1900	Gray, C. H.	Vorrichtung zum Formen und Vulkanisieren von Kautschukschlauchreifen.
15855/1900	Miniszewski J. von, und Printz, T.	Vulkanisiereinrichtung für Kautschukschlauchreifen mit zusammendrückbaren Kernen für die letzteren.
23050/1900	Falconnet, H. und Pérodeaud, M.	Vorrichtung zur allmählichen Vulkanisation von Kautschukschlauchreifen gemäß brit. Patent Nr. 8793/1899.
7159/1901	Bourn, A. O.	Kautschukartikel werden vulkanisiert unter der Einwirkung inerter Gase oder Flüssigkeiten bei 220—300° F.
8437/1901	Claremont, E. A.	Vulkanisierkammer für Kabel mit Dampfabsaugevorrichtung.
10253/1901	Almond, J. und A. E.	Vulkanisiereinrichtung für Kautschukschlauchreifen.
12823/1901	Edmunds, H.	Vorrichtung zur Herstellung und Vulkanisierung von Kautschukschlauchreifen.
14750/1901	Paulitschky C.	Herstellung u. Vulkanisierung von Kautschukschlauchreifen.
347/1902	Campbell, J. S.	Vulkanisierdruckgefäß für zahnärztliche Zwecke.
4736/1902	Globensky, J. G.	Vulkanisierdruckgefäß für zahnärztliche Zwecke.
4765/1902	Doughty, H. J.	Form- und Vulkanisiervorrichtung für Kautschukartikel.
8739/1902	Boult, A. J.	Leichtverschließbare und zu öffnende Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschukreifen.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat. Nr.		
9625/1902 D.R.-Pat. Nr. 145248, am. P.Nr. 734489, franz. Pat. Nr. 321967, öst. P. Nr. 19470	Wittenberg, W. W., Brock, E. und Koch, E.	2 Dampf geheizte und unter Druck zu setzende Vulkanisierkessel, in denen die Gegenstände erst unter Unter- und dann unter Ueberdruck erhitzt werden.
Brit. Pat. Nr. 9804/1902, österr. Pat. Nr. 13017	Bert, E.	Vulkanisierform für Kautschukartikel.
Brit. Pat. Nr. 9805/1902	"	" "
17637/1902	Cockburn, A.	Vulkanisierkammer mit Gaszuführung, zwecks Behandlung des Gutes mit Gas unter Druck.
24231/1902	Falconnet, H.	Heiz- und kühlbare Vulkanisierform.
24573/1902 D. R.-Patent Nr. 144188	Frankenberg, E.	Kaltvulkanisiermaschine mit Tauch- bzw. Auftragwalze in dichtschließendem Gehäuse.
Brit. Pat. Nr. 24847/1902	Knoeferl, F.	Vulkanisiervorrichtung für zahnärztliche Zwecke.
25472/1902	Richardson, S. T. und Price, R.	Vulkanisierform für Kautschukschlauchreifen.
26730/1902	Richardson, S. T. und Price, R.	Vulkanisierform für Kautschukschlauchreifen.
868/1903	Smith, R. H.	Vulkanisierpresse für Kautschukartikel.
1284/1903	Ornstein, F. S.	Preß- und Vulkanisiervorrichtung für Kautschukschlauchreifen.
2603/1903	Haddan, H. J.	Vorrichtung zur Herstellung und Vulkanisierung von Kautschukschlauchreifen.
2939/1903	Gray, C. H.	Vulkanisiervorrichtung mit geheizter Trommel, gegen die das Gut gepreßt wird.
5515/1903	Grimshaw, H.	Vulkanisiervorrichtung mit einem Schraubengange zum Auflegen der langen Streifen aus Kautschukaufweisenden Dampfzylinder.
11207/1903	Thompson, W. P.	Vulkanisierformen.
12847/1903	Johnstone, L.	Form- und Vulkanisiervorrichtung für Pneumatiküberzüge.
12898/1903 amerik. Pat. Nr. 718286, 720631 und 751759	Smith, R. H.	Vulkanisiervorrichtung mit Schraubenpresse.
Britisches Pat. Nr.		
13431/1903	Gray, C. H.	Form- und Vulkanisiervorrichtung.
14947/1903	Doughty, H. J.	" "
14948/1903	Doughthy, H. J.	" "
24036/1903	Allison, C. A.	Vulkanisierform.
25250/1903	Traun, H.	"
28353/1903 amerik. Pat. Nr. 735059	Bourn, A. O.	Vulkanisiervorrichtung mit Gaszirkulation.
Brit. Pat. Nr. 564/1904	Spencer, J. F.	Mit Kautschuk überzogene Gegenstände werden in einem Quecksilber oder ein anderes Vulkanisiermittel enthaltenden Gefäß unter Druck erhitzt.
2997/1904	Funck, J. F.	Vulkanisierdruckkessel für zahnärztliche Zwecke.
4200/1904 D. R.-Patent Nr. 171552, franz. Pat. Nr. 347485, am. Pat. 846408	Frost, H. H.	Tragbarer Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
Brit. Pat. Nr. 8586/1904	Hill, W., Leeson, G. W. T. und County Chemical Co.	Tragbarer Vulkanisierapparat für Pneumatik.
13968/1904	Riddle, H. S.	Vulkanisierapparat für Kabel.
18021/1904 D. R.-Patent Nr. 168457	Kitsee, J.	Mit Kautschuk überzogene Leiter werden durch hindurch geschickten Strom vulkanisiert.
Brit. Pat. Nr. 21899/1904	Frost, H. H.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
23168/1904	"	Tragbarerer Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
23351/1904 D. R.-Patent Nr. 169092	Anglian Motor-Co. u Robinson, J. B.	Vulkanisierapparat für Kautschlauchenden.
Brit. Pat. Nr. 24691/1904	Kite, C. F.	Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
24778/1904	Butterfield, G. F.	Vulkanisierapparat für Kautschukschuhsohlen.
25115/1904	Lake, W. B. u. Elliot, E. F.	Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
25368/1904	Frost, H. H.	" "
26676/1904	Leeson, G. W. T.	" "
27603/1904	Frost, H. H.	" "
28539/1904	Decauville, E.	Vulkanisiervorrichtung, bestehend aus einer Heizkammer und einer hydraulischen Presse.

(Schluß folgt.)

Im Gewerbe, in der Industrie und im Haushalt verwendbare Kitte.

Unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur zusammengestellt von Dr. S. Halen.

5. Die Eiweißkitte.

Auf der Erkenntnis, daß (reines) Kasein ein vorzügliches Bindemittel ist, beruht die Verwendung dieses Eiweißstoffes zur Herstellung von Kitten.

Der gewöhnliche Kaseinkitt, der sich infolge seiner Billigkeit zum Ausfüllen größerer Löcher in Werksteinen und zum Verkitten von Fugen zwischen Bausteinen eignet, besteht aus einer Mischung von Kasein, gelöschtem Kalk und (Well-)Sand. Eduard Rauppach und Leopold Berget in Gauchtl (Oesterr.) (amerikanisches Patent Nr. 500428) erhitzen saure Milch mit Wasser, setzen dann zwecks Fällung ein Alkali zu und erhitzen das Gemisch mit einer Alkalilösung (Holzkitt).

Setzt man diesem Gemisch noch Holzasche zu, so erhält man einen noch besseren Kalkkitt. Aus Kampfer (1 T.), gebranntem Kalk (40 T.) und Kasein (200 T.) erhält man einen unter Luftabschluß lange haltbaren und durch Anrühren mit Wasser verwendbaren Kitt.

Als Glaskitt eignet sich das Gemisch von magerem Käse, glöschtem Kalk und Wasser, während ein inniges, zur Rahmkonsistenz verrührtes Gemisch von Kasein, gelöschtem Kalk und geschlämmtem Quarzsand einen guten Metallkitt darstellt.

Aus Borax und Kasein kann man mit Wasser ein zum Kitten von Holz und Befestigen von Etiketten geeignetes Produkt erhalten, das nach dem Gebrauch durch Ueberstreichen mit einem starken Galläpfelabsud wasserdicht wird.

Glänzende Ueberzüge auf Leder, Leinen und Baumwollzeug, sowie Papier ergibt die durch Lösen von frisch gefälltem Kasein in Boraxlösung erhaltene Flüssigkeit. Gemische von Kasein und Wasserglas, die zum Teil Lösungen darstellen, dienen zum Kitten von Porzellan und Glas. Frisch gefälltes Kasein und Natronlauge ergeben den Kaseinnatronkitt. Endlich erhält man durch Mischen von gebranntem Kasein, Kalk und Zement einen brauchbaren Kitt.

Kasein oder ein anderer geeigneter Eiweißstoff wird nach der Erfindung von Rudolf Pick in Wien zwecks Erzielung eines wasserdichten Verbindungsmittels zwischen Holzkörpern mit gelöschtem Kalk (oder einem anderen Erdalkalihydroxyd) und Wasserglas gemischt (D. R.-Patent Nr. 60156). Bei Verwendung des Präparates wird dieses auf die zu verbindenden Holzkörper aufgebracht, eintrocknen gelassen und dann werden diese Körper durch Druck und Hitze miteinander verbunden. Von diesen Präparaten unterscheiden sich die Kitte gemäß D.-R.-Patent Nr. 161842 (Alexander Bernstein in Berlin) dadurch, daß sie außer Kasein Kalk und Wasserglas noch eine Säure und zwar in einer solchen Menge enthalten, die hinreicht, die zunächst steife Masse dünnflüssig zu machen.

Ein anderer Kaseinkitt von Bernstein besteht aus in Alkali gelöstem Kasein, Chlormagnesium und Wasserglas. (Französisches Patent Nr. 370940, amerik. Patent 845681.)

Der Kaseinkitt von A. Wenck in Magdeburg besteht aus einer Mischung von längere Zeit auf 60° C. erhitztem, alkalisch gemachten Kasein mit gelöschtem Kalk, Wasserglas und gerbstoffhaltigen Materialien, Katechu, Gallussäure, Eichengerbsäure. (D. R.-Patent Nr. 116355.)

Von anderen aus der Patentliteratur bekannten Kaseinkitten sind noch die folgenden zu nennen: C. Wittkowsky in Berlin (britisches Patent Nr. 8347/1902) Kasein, Wasserglas, Kalk. — Chr. W. Luther (britisches Patent Nr. 6104/1892) Kasein, Kalk (Holzkitt). — John. A. Just in Syracuse (New-York) (amerikanisches Patent Nr. 692450). Kasein, gerbsaures Alkali und Wasser. — Frank A. Mitchell in Washington (amerikanisches Patent Nr. 707710). Schiefermehl, Speckstein, Teer, saure Milch und Kreosotin (Destillationsprodukt des Teers).

Mone R. Isaacs in Philadelphia, Kasein (Leim, Stärke oder dgl.), Kalk, Natriumfluorid (amerikanisches Patent Nr. 845790). — Kasein oder ein anderer Eiweißstoff, Alkalisilikat, Alkalifluorid (amerikanisches Patent Nr. 845791). — Kasein oder ein anderer Eiweißstoff, Kalk, Natriumfluorid und eine Calcium- oder Magnesiumverbindung (z. B. Silikat) oder Zement (amerikanisches Patent Nr. 848746).

Ferner wird der Kaseinkitt von Ch. Jovignot durch Erhitzen von Kasein mit Natriumphosphat, Fluorammonium und Glyzerin erhalten (französisches Patent Nr. 359643). — Auch Francis X. Govers in Owego mischt Kasein und ein Alkaliphosphat, setzt aber dem Gemisch noch ein Alkalihyposulfit und Formaldehyd zu (amerikanisches Patent Nr. 799599).

Zum Dichten von Fahrradschläuchen soll ferner die Masse dienen, die nach L. H. Rogers und Alexander Myers in Wellington (Australien) aus einem Gemenge von Kasein, Wasser gebranntem und gemahlenem, kieselhaltigem Kalkstein besteht (schweizerisches Patent Nr. 42525, französisches Patent Nr. 385521, britisches Patent Nr. 28625/1907, amerikanisches Patent Nr. 904895).

Auch andere Eiweißstoffe hat man zur Herstellung von Kitten verwendet.

So erhält man aus Kalk, Ziegelmehl, Eisenfeile und Ochsenblut einen für Bauzwecke geeigneten Kitt. Mischt man zu gelöschtem Kalk und Ochsenblut noch gesiebte Steinkohlenasche, so resultiert ebenfalls ein Kitt für Bauten usw. Sodann dient Ochsenblut im Gemisch mit Kalk und Alaun zur Gewinnung eines wasserdicht machenden Produktes für Holzgefäße u. dgl. in China.

Hier ist auch des Vorschlages von Hermann Kirchhoff in Georgenthal bei Gotha zu gedenken, der Dichtungseinlagen für Dampfrohrverbindungen aus Pappe mit Blutalbumin herstellt. (D. R.-Patent Nr. 115324.)

Guiseppe Guelpa (britisches Patent Nr. 5697/1908). Blut-Eiweiß, Weizenmehl, Glyzerin, Thymol, Alkohol.

Auch der in dem Getreidemehl enthaltene Eiweißstoff, der sogenannte Kleber, ist für die Kittherstellung verwendet worden. Mischt man nämlich Kleber mit gebranntem Kalk und Zement, so entsteht der sogenannte Kleberkitt.

Kleber, Glyzerin, Dextrin und Stärke sind die Substanzen, die Isidor Hendrik in London zur Herstellung einer homogenen Masse zum Verschließen von Beschädigungen an Fahrradreifen mischt. (D. R.-Patent Nr. 121227, britisches Patent Nr. 13840/1899).

Zum wasserfesten Verleimen von Holz benutzt die Aktiengesellschaft für Mechanische Holzbearbeitung A. M. Luther in Reval (Rußland) eine gallertartige Mischung von wasserlöslichem Eiweiß, einer mehrwertigen Base (Kalk) und Wasser (österreichisches Patent Nr. 27446).

Als Fahrradschlauchkitt soll endlich die Masse dienen, die nach Ch. W. Gabe in Columbus (Ohio) (amerikanisches Patent Nr. 636329) durch Mischen von Graphit, Glyzerin, Zucker, Schwefel, Eiweiß und event. Gelatine entsteht.

6. Die Glyzerinkitte.

An die vorbeschriebenen, organische Bindemittel enthaltenden Kitte schließen sich die Glyzerinkitte eng an. Diese entstehen durch Mischen von Glyzerin mit Bleioxyd (Bleiglätte) und stellen sehr haltbare Präparate dar, die mit Vorteil zum Vereinigen von Steinen für Wasserbauten, sowie von Eisenstücken miteinander oder mit Glas und Stein Verwendung finden können (vergl. das französische Patent Nr. 359643, Hugo Grah).

Zur Dichtung von Luftschläuchen kann man nach dem D.-R.-Patent Nr. 89402 (Alfred Riefenstahl in Bernau) einen aus Glyzerin und Talk bereiteten Brei verwenden. Ebenfalls diesem Zwecke dient das Produkt von Israel D. Jewett in Greensburg (Indiana), (amerikanisches Patent Nr. 604532), das durch Mischen von Glyzerin, Weizenmehl oder dgl., Blei- oder Eisenoxyd und Graphit erhalten wird. Gleichfalls zum Reparieren von Luftschläuchen empfahlen Cheales S. Howe und John W. Langley in Cleveland (Ohio) ein Gemisch von Glyzerin und Wasserglas und einer Säure (amerikanisches Patent Nr. 575648). Ferner mischten zu dem gleichen Zwecke W. B. Hartley in Southport, Ova J. Parrish in Indianopolis und Oscar M. Parrish in Chicago Glyzerin, Glimmer, Asbest und Bitterapfelextrakt (amerikanisches Patent Nr. 661124).

7. Mit anderen als den genannten organischen Bindemitteln hergestellte Kitte.

Wie aus nachstehendem zu ersehen ist, ist noch eine ganze Reihe anderer organischer Bindemittel, als die bisher genannten zur Fabrikation von Kitten herangezogen worden.

Gummilack, Terpentinöl, Alaun, Zeresin, Leim (auf Bierbasis), Bienenwachs, Leinölfirnis, Schwefel, Stearin, Teer, Schwefelkohlenstoff und Kampfer sind die Bestandteile des Holzkittes von Joseph Jacquet in Annecy (Frankr.) (österreichisches Patent Nr. 31390).

Knochenkohle, eventuell Gespinnstfasern und Steinkohlenteer (Asphalt) mischt Adolf Eiseler in Charkow (Rußland) und gewinnt auf diese Weise unter Anwendung von Druck ein besonders für Flantschrohre geeignetes Dichtungsmittel. (D. R.-Patent Nr. 59244).

Zum Reparieren von Fahrradschläuchen hat ferner Ralph Adey in Ketley (Engl.) ein Gemisch von Teer, Glucose, Zement und Asa foetida empfohlen (britisches Patent Nr. 16079/1910).

Sodann hat Sinclair zur Herstellung eines Metallkittes Teeröl, Asphaltlack, Venezianerrot, Ruß, Graphit, Ocker, Glimmer, Harz, Alaun, Bicarbonat, Kochsalz, Soda und Hyposulfit gemischt (französisches Patent Nr. 407245, amerikanisches Patent Nr. 859527).

Wasserdicht ist der Kitt, den Herbert Paschke in New-York durch Mischen von gepulvertem Asphalt oder eines anderen bituminösen Stoffes und Benzin oder Naphtha erhält (amerikanisches Patent Nr. 832697).

Aus Eisensulfat oder dgl. und einer fetten Seife stellen O. E. Picquet und A. Dubose einen Ersatz für die Bleiweiß- oder Mennigekitte her (französisches Patent Nr. 337833).

Weiterhin benutzt die Bindekraft der Saccharate der Erdalkalien (Baryt, Kalk, Strontian, Magnesia) zur Gewinnung eines Luftschlauchkittes J. E. Noe in San Francisko (Kaliforn.), indem er Zucker mit einem de genannten Erdalkalioxyde und Borsäure mischt (britisches Patent Nr. 18650/1898)).

Ebenfalls eines Saccharates bediente sich J. Thomhinson in Portland (Oregon) zur Herstellung eines Kittes. Er mischte nämlich Kalk, Wasser, Zucker, Sand und Petroleum und brachte das Gemisch unter Umrühren zum Sieden (amerikanisches Patent Nr. 798755).

Irisches Moos, Wasser, Asbest, Magnesia und event. Flachssamen, Borax und Formaldehyd sind die Substanzen des nach J.E.Noe in San Francisko (amerikanisches Patent Nr. 825930) erhältlichen Luftschlauchkittes.)

Dem gleichen Zwecke soll das Gemisch von Amylazetat, Amylalkohol, Glyzerin und Pyroxylin nach der Erfindung von F. J. Jones und G. W. Jones in Kings Heath (Engl.) dienen (amerikanisches Patent Nr. 587211). — Endlich ist hier noch des Luftschlauchkittes von Ch. F. Burr und J. S. Hendrickson in San Fernando (Californ.) zu gedenken, der aus einem Gemisch von gekochtem Kaktussaft, Salizylsäure, Anilin und eventuell Sassafrasöl besteht (amerikanisches Patent Nr. 633638).

Die Mineralkitte.

Mit der Bezeichnung Mineralkitte dürften diejenigen hier in Frage kommenden Produkte versehen werden, die als Bindemittel (im wesentlichen) rein anorganische Substanzen enthalten. Zu den Mineralkitten gehören in erster Linie

a) die Gipskitte.

Der Gips (das auch in der Natur als Gips, Alabaster und Fraueneis vorkommende Kalziumsulfat) verliert bekanntlich beim Erhitzen über 100° sein Kristallwasser und geht dabei in den gebrannten Gips über, der mit Wasser zu einem Brei angerührt, unter starker Erwärmung wieder Wasser aufnimmt (abbindet) und darauf zu einer festen Masse erstarrt.

Man kann den Gips allein oder auch für besondere Zwecke mit Alaun, Kalk, Eisenfeile (und Essig) und eventuell mit Hühnereiweiß, sowie arabischem Gummi vermischen und erhält auf diese Weise gut verwendbare Kitte.

Dem bekannten Gipskitt setzt Isidor Ramboux in Erquelinnes (Belgien) Schleifsand, Tonerde, gewöhnlichen Sand, feine Asche oder zerkleinerten, abgebundenen Gips zu und erzielt so einen Kitt, der zum Befestigen von Marmor, Glasplatten u. dgl. auf mechanischen Polierbänken dient (D. R.-Patent Nr. 116607).

Gemische von Magnesium- und Kalziumsulfat dienen nach Ludwig Weiß zum Zusammenfügen unverbrennlicher Stoffe (französisches Patent Nr. 340754, a. P. 814904).

Gips, Wasser, Dextrin (Glyzerin), Sikkativ- und Zaponlack vereinigt W. R. Kunz in Mett bei Biel (Schweiz) zwecks Gewinnung eines für Glaser, Tischler und Spengler brauchbaren Gipses (schweizerisches Patent Nr. 41271).

Gips, Aluminium, Ammoniak und Seifenwasser vereinigen Adolph J. Otto und Th. J. Brenner in Pawtucket (Rhode Island) zu einem Luftschlauchkitt (amerikanisches Patent Nr. 689622). Dem gleichen Zwecke soll das Gemisch von Roggenmehl, Gips, Melasse, Wasser, Sublimat und Farbstoff von L. D. Scott in Friendhip und R. B. Nephew in Hornellsville (New-York) dienen (amerikanisches Patent Nr. 685491). Endlich stellte William Camsell in Scheffield einen Wasserkitt aus Gips, Schwefel, Metallspänen und Bleiweiß her.

b) Die Kalkkitte.

Auch der gebrannte Kalk gibt im Gemisch mit Sand, Hammerschlag, Ocker, Ziegelmehl oder Borax, Bleiglätte oder Ziegelmehl, geschlämmten Roteisenstein oder Kreide und Wasserglaslösung für verschiedene Zwecke verwendbare Kitte.

c) Die Eisenkitte.

Eisen in Form von Eisenfeile läßt sich gleichfalls mit den verschiedensten Substanzen (Lehm, Essig, Wasser; Salmiak, Wasser; Salmiak, Schwefelblumen, Schwefelsäure; Ton, Salz, Sand; Gips, Salmiak usw.) zu brauchbaren Kitten vereinigen.

Ferner empfiehlt J. N. Hag in Gloversville (New-York (amerikanisches Patent Nr. 892521) als Luftschlauchkitt im Gemisch von Bleioxyd, Zement, Graphit, Eisen- oder Stahlspänen, Hafermehl und Reismehl.

Endlich mischt J. M. Johnson in Leviston (Maine) Eisenspäne, Eisensulfat, Reismehl, Graphit, Mennige und Asbest für den gleichen Zweck (amerikanisches Patent Nr. 981429).

d) Die Wasserglaskitte.

Die unter dem Namen „Wasserglas" im Handel bekannten Lösungen von Alkalisilikat eignen sich sowohl als solche, als auch im Gemisch mit verschiedenen anderen Substanzen, wie Zement, Glasmehl, Flußspatmehl, Braunsteinpulver, Zinkweiß, Alaun, Schlämmkreide und Zinkstaub zum Kitten der verschiedensten Materialien, sowie zum Dichten von Rohren u. dgl.

Zur Herstellung von Mosaiken, Perlmutter u. dgl. empfiehlt Henri Gombaud seinen aus Magnesit, Marmormehl, Chlormagnesium, Zinksulfat und Kaliumsilikat unter eventuellem Zusatz von Farbstoff und Holzmehl erhältlichen Kitt (französisches Patent Nr. 366122).

John Thomas Norman in Henley-on-Thames (Engl.) mischt Natriumsilikat, Kaolinerde, Bariumsulfat, Wasser und Pflanzengummi (Tragant) und erhält so einen schnell festwerdenden Kitt für Porzellan, Thon, Marmor, Glas, Metall, Holz usw. (österreichisches Patent Nr. 37909, französisches Patent Nr. 396607),

Schließlich mischt J. Carrington Sellars (britisches Patent Nr. 27825) Banxit, Zement und Wasserglas.

e) Sonstige Mineralkitte.

Außer den bisher genannten Minerlkitten sind aus der Patentliteratur noch die folgenden im wesentlichen aus Mineralstoffen bestehenden Kitte bekannt geworden.

Gemahlene Porzellanhartscherben, Glühscherben und rohen Feldspat verrührte Franz Lehr in Blankenhain b. Weimar mit Wasser zu einem Brei, der zum Kitten von Metallen Verwendung finden soll (D. R.-Patent Nr. 109585).

Zum Dichten von Rohrverbindungen u. dgl. empfahl James J. Murphy in Philadelphia einen aus Schwefelblumen, feinem Sand, Antimon, Blei, Wismut, gepulvertem Glas und Borax bestehenden Kitt (amerikanisches Patent Nr. 560321).

Ferner benützte Charles Myers in Akron (Ohio) ein durch Hitze flüssig gemachtes Gemisch von Arsenik



und Schwefel zum Kitten von gebranntem Ton usw. (amerikanisches Patent Nr. 624522).

Schwefel, Graphit und mit Eisen gemischten Sand vermischte L. Champowich in New Britain (Connecticut) (amerikanisches Patent Nr. 774156).

N. P. Andersen mischte Pfeifenton, Kreide, Englisch-Rot, Wasser und Talk und erzielte so einen Luftschlauchkitt (französisches Patent Nr. 429566).

Aus Magnesiumsulfat, Pyrethrum, Kieselsäure, Kieselgur, Magnesiumkarbonat, Gips, Talk, Asbest, Chlormagnesiumlösung, Hyposulfit und Sublimat besteht der antiseptische Holz- und Steinkitt von J. J. A. Valenpint (französisches Patent Nr. 408271).

Um einen brauchbaren Gasrohrkitt zu gewinnen, vereinigte A. C. Couvreur Sand, Kupferkarbonat, Ton (plast.), Eisenoxyd, Borax, Schwefel, Quarz und gepulverten Feldspat (französisches Patent Nr. 419092).

Aus Portlandzement, Weizenmehl, Ruß und Wasser besteht der Luftschlauchkitt gemäß der amerikanischen Patentschrift Nr. 667722 (D. Mulqueen in Ridgway, Pennsylv.)

Alaun mischte Peter Müller in Düsseldorf mit Schwefel und Borax und erhielt auf diese Weise einen in schmelzflüssigem Zustande zu verwendenden Kitt zur Verbindung von Steinen, Hölzern usw. (D. R.-Patent Nr. 221434).

Schmilzt man Metaphosphorsäure und ein Metalloxyd (Zinkoxyd, Silberoxyd) eventuell in Gegenwart von Borsäure zusammen, so resultiert endlich nach der Erfindung der Firma Siemens & Halske Akt.-Ges. in Berlin eine bei gewöhnlicher Temperatur feste und durch Erwärmen plastisch werdende Masse, die sich zur widerstandsfähigen Vereinigung von Teilen aus Glas, Metall usw. eignet (D. R.-Patent Nr. 226004).

Referate.

Sichling, Die verschiedenen Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders. („Collegium" 1912.)

Es gibt zwei Typen Kunstleder; die eine Art enthält als wesentlichen Bestandteil Leder- bezw. Hautfasern, die andere hat als Grundmasse oder Grundlage vegetabilische Faserstoffe, Vliese oder Gewebe. Die Lederfasern enthaltende Ware, welche als eigentliches Kunstleder oder Preßleder bezeichnet wird, dient mehr als Ersatz schwererer Leder (wie Unterleder, Brandsohlenleder), zur Versteifung und zu Dichtungszwecken für Ventile, Flansche usw., während die andere Art — Ledersatz oder -Surrogat mit pflanzlichen Fasern — als Grundlage auch an Stelle leichterer Leder (wie Oberleder, Portefeuille-, Buchbinder- oder Futterleder) ausgedehnte Verwendung findet.

Das Material zu Kunstleder liefern Lederabfälle der Gerbereien — seien sie aus irgend einem Zwischenstadium (Falzspäne) oder vom fertigen Fell oder der fertigen Haut —, ferner Abfälle aus den Werkstätten der Schuster und Sattler, Leder von abgetragenem Schuhwerk. Man geht meist von gemahlenen Abfällen aus, die selbstverständlich ausgesucht und mit Rücksicht auf Fettgehalt, Farbe usw. vorgerichtet wurden. Bei den Verarbeitungsverfahren gibt sich eine große Mannigfaltigkeit darin kund, wie man die Vereinigung der Lederfasern bewirkt: Kautschuk findet wiederholt Verwendung, dann aber auch Leim und Eiweißstoffe überhaupt, die mitunter durch einen Gerbprozeß fixiert werden. An die Papierfabrikation gliedern sich die Methoden, nach denen die Lederfasern oder dünnen Stückchen aufeinandergeklebt zu Kunstlederbahnen ausgewalzt und auf Trommeln aufgewunden werden. Auch die Verfahren, nach denen das Abfallmaterial mit Hilfe von Säuren oder Alkalien zwecks weiterer Verarbeitung in einen breiartigen Zustand gebracht wird, verdienen besondere Beachtung. — Hiemit in Zusammenhang stehend sei noch darauf hingewiesen, daß in neuester Zeit in England anscheinend recht befriedigende Versuche mit einem, der Hauptsache nach aus Lederabfällen bestehenden Straßenpflaster gemacht wurden.

Mit der Nachahmung von Leder hat sich zuerst die Wachstuch-Industrie in England befaßt, welche schon um 1830 Imitationen von Maroquin sowie Lackleder herstellte; mehrmals mit eingedickter Leinölkomposition grundiertes und abgeschliffenes, dann lackiertes Gewebe wurde mit gravierten Walzen gepreßt und so der gewünschte Narben auf die Schicht übertragen. Als dann die Verwendung von Kautschuk für die Masse bei der Wachstuchfabrikation sich einführte, brachte England und Amerika große Mengen von Ledertuch auf den Markt. Die Bemühungen, die Deckmassen für möglichst viele Zwecke brauchbar und sie immer mehr widerstandsfähig zu machen, führten dann zu der Linoleum-Industrie, die 1860 von F. Walton in Staines bei London angebahnt wurde. Hiebei figuriert als besondere Füllsubstanz der das Gewebe überziehenden, stark oxydierten Leinölmasse Korkmehl, das man mitunter teilweise durch faserige Materialien zu ersetzen pflegt. Die neuere Kunstleder- bezw. Ledersatz-Industrie ist im wesentlichen ein Kind der Zellstoffindustrie: man verwendet die Zellulose an sich, entsprechend gefärbt und stark verdichtet, dann merzerisiert und pergamentisiert, in Form von Nitrozellulose (Kollodium oder Zelluloid), dann ausgehend vom Zellulosexanthogenat (Viskose). — Die im wesentlichen mit Chlorzink pergamentisierte, dann sehr stark zusammengepreßte Zellulose wird als Vulkanfiber bezeichnet; sie wurde 1876 in Amerika erfunden und von der Fiber Products Co. in Newyork hergestellt; die harte und die flexible Form derselben finden heute vielfache Anwendung und es steht zu erwarten, daß sie ihrer wertvollen Eigenschaften wegen noch größere Bedeutung auch in der Schuhfabrikation erlangen wird. Zellulosexanthogenat (Viskose), aus Abfällen von Baumwolle in üblicher Weise durch Einwirkung von Aetznatron in Schwefelkohlenstoff hergestellt, wurde vor nunmehr 10 Jahren für Ledersatz von L. Gevaert-Naert in Bevere laz audenarde (Belgien) verwendet. Je nachdem das zu erhaltende Leder mehr oder weniger fest sein soll, bringt man nun stärkere oder schwächere Xanthogenatlösung auf woll- oder filzartig gemachte Gewebe. Die Abscheidung der Zellulose, sowie deren Fixierung auf der Faser geht dann beim folgenden Dämpfen vor sich. Damit das Produkt auch den Ansprüchen in Bezug auf Wasserdichtigkeit genügt, wird mit Kautschuk- oder Guttaperchalösung im Vakuum noch besonders imprägniert. — Im allgemeinen werden heute Rohgewebe, welche fast alle Kunstlederfabriken von den Webereien fertig beziehen, zunächst in den Tönen angefärbt, die mit der aufzutragenden Schichte harmonieren. Die vorgearbeiteten Stoffe werden nun entweder mit einer gummihaltigen Masse oder einer solchen, die auf Basis von Nitrozellulose hergestellt ist und schon die entsprechende Färbung aufweist, bestrichen, in Trockenräumen ausgeheizt und dann auf Preßkalandern mit den gewünschten Ledernarbungen versehen. Durch die Wahl des Rohgewebes, der Färbung, der Pressung und des Glanzeffektes lassen sich die verschiedensten Kombinationen bilden und die Fabriken müssen bemüht sein, bestimmte von der Mode in den Vordergrund gedrängte Lederarten so rasch als möglich zu imitieren. — Lederpapier (Braunholzpapier) wird durch Kochen von Holzschliff in Autoklaven, wobei sich der Holzstoff mehr oder weniger braun färbt, erhalten. Lederpappe, Leather board, Preßspan sind sehr stark gepreßte, gefärbte Pappen, mitunter mit Beschwerungsstoffen wie Baryt oder größeren Mengen Kaolin gefüllt; die große Zähigkeit des Materials ist darauf zurückzuführen, daß eine Anzahl dünner Blätter zusammengeklebt und gepreßt wurden. Für die Schuhfabrikation werden weiter geformte Vorder- und Hinterkappen, Gelenkstücke aus Papiermasse, die zum Zwecke der Wasserdichtigkeit noch besonders präpariert ist, angefertigt, namentlich seitdem die Lackkappen auch bei uns sich eingebürgert haben. — Sehr aussichtsreich scheint auch die Verwendung der sog. vulkanisierten Stanzpappe, eine Art Vulkanfibre. Schon vor Jahren hat die Leatheroid Novelty Co. in Boston eine Art Pappe, bestehend aus zusammengepreßten Schichten pergamentisierter Baumwollpapiere unter dem Namen Leatheroid hergestellt. Es werden nun zum „Vulkanisieren" saure Salze (wie $CaCl_2$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$), dann auch HNO_3 und H_2SO_4 auf Zellulose in Anwendung gebracht; die trockenen Papierbogen werden etwa mit Schwefelsäure von 60° Bé. pergamentisiert, zwischen Glaswalzen ausgequetscht und dann mit Ammoniak oder Soda neutralisiert; dann werden die Bogen, deren Oberfläche klebrig geworden ist, durch Pressen zu einer Pappe vereinigt.

In dem Aufsatz sind zahlreiche Patente betr. Herstellung von Kunstleder und Ledersatz mitgeteilt; wir verweisen diesbezüglich auf eine im ersten Jahrgang der „Kunststoffe" erschienene Arbeit von Kausch: „Verfahren zur Herstellung von Kunstleder" (1911, S. 1, 25 u. 51). -s.

J. Gutsche: Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Azetylierung von Stärke und Zellulose mit Essigsäureanhydrid. (Dissertation Heidelberg.)

Der Zweck der vorliegenden, auf Veranlassung von Professor Knövenagel ausgeführten Arbeit war, den Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Geschwindigkeit und den Grad der Azetylierung zu studieren, um auch zur Aufklärung über den Aufbau des Stärke- und Zellulosemoleküls beizutragen. Bei der Azetylierung der Stärke und der Zellulose wurden im ganzen neun Katalysatoren angewandt, die gegenüber der Schwefelsäure das Stärke- und Zellulosemolekül sehr viel langsamer abbauen. Es wurde bei drei Temperaturen, 60°, 80° und 100° C. azetyliert; mit jedem Katalysator wurde die Reihe so weit geführt, bis das Maximum der Azetylzahl erhalten wurde oder bis eine weitgehende Zersetzung der Stärke resp. Zellulose eintrat. Der Abbau ließ sich bei Stärke und Zellulose durch die starke Reduktion der Fehlingschen Lösung leicht erkennen; nach der Verseifung der Stärkeazetate mit Kalilauge und Ansäuern mit



Salzsäure wurde bei abgebauter Stärke durch Zusatz von Jodlösung keine Blaufärbung mehr erhalten; bei der Azetylzellulose konnte ein weitergehender Abbau stets durch starkes Heruntergehen der Viskosität ihrer Lösungen erkannt werden.

I. Stärkeazetate. Wenn Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisessig mit oder ohne Katalysatoren auf Stärke einwirkt, so wird das Stärkemolekül allmählich immer höher azetyliert, bis das Hexa-Azetat (auf C_{12}) der Stärke erhalten ist; dann hört die Reaktion ohne Katalysator oder mit milde wirkenden Katalysatoren auf. Unter dem Einfluß stärker wirkender Katalysatoren wird das Stärkemolekül dann aber azetylierend abgebaut und die Azetylzahl geht um einige Prozent hinauf. Sehr viel weiter gehen Azetylierung und Abbau nur bei Methylaminsulfat. Die Umwandlung der Stärke bis zum Hexazetat ist unter dem Mikroskop sehr leicht verfolgbar, ja man kann sogar aus einer mikroskopischen Untersuchung annähernd beurteilen, wie hoch das betr. Produkt azetyliert ist; die Körner der Kartoffelstärke werden von außen immer undurchsichtiger, bis allmählich der helle Mittelpunkt verschwindet; dann zerfallen die Körner und man erhält ein mikroskopisch feines, amorphes, undurchsichtiges Pulver. In Aether und absolutem Alkohol sind alle Stärkeazetate unlöslich, in Wasser sind sie bei einer Azetylzahl unter 7% löslich, sonst unlöslich; gegen Chloroform, Azeton, Essigester, Essigsäure, verhalten sie sich je nach Darstellung verschieden. 1. Azetylierung ohne Katalysator: Bei 80° C. geht die Azetylierung äußerst langsam; sogar nach 100 Stunden sind nur 17,6% Azetyl erreicht. Bei 100° geht die Reaktion wesentlich schneller; nach 100 Stunden ist sie beinahe beendet (43.1%) und nach 200 Stunden ist das Hexazetat (44,8%) erreicht. Bei dieser Azetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisessig geht die Stärke allmählich in Lösung, die nach ca. 26 Stunden vollkommen ist. 2. Azetylierung mit Kupfersulfat. Bei 80° C. ist hier schon mit 50 Stunden das Hexazetat erreicht; auch hier erfolgt die erste Lösung annähernd beim Triazetat. 3. Mit Trichloressigsäure: geringer katalytischer Einfluß. 4. Mit Methylaminsulfat: für Stärke wirksamster Katalysator; wirkt nicht nur beschleunigend auf die Azetylierung, sondern übt auch eine stark spaltende Wirkung auf das Säuremolekül aus; der Abbau geht bei 80° Hand in Hand mit der Azetylierung vor sich. Die Azetylzahlen gehen schließlich weit über den Grenzwert eines Hexazetats hinaus; Werte bis zu 52,2% wurden erhalten, also theoret. Werte für Oktazetat; dieses ist aber kein Oktazetat der Stärke mehr, wie die Verseifung zeigt. 5. Kaliumbisulfat wirkt wenig beschleunigend. 6. Kaliumbisulfat ohne Essigsäureanhydrid: mit 10 g Stärke, 10 g Kaliumbisulfat, 50 g Eisessig wurde in 16 Stunden ein Produkt mit 18,5% Azetyl erhalten, das sich als Dextrinazetat erwies. 7. Mit zwei Katalysatoren (Zinnchlorür und Kaliumbisulfat) wurde bei 100° in 23 Stunden normales Hexazetat (mit 45,6% Azetyl) als hellgelbe viskose Lösung erhalten. 8. Ferrosulfat hat eine nicht ganz so stark beschleunigende Wirkung, gibt aber ähnliche Azetate wie Kupfersulfat. 9. Dinatriumphosphat (alkalisch reagierendes Salz) übt gar keine, anfangs sogar verzögernde Wirkung auf die Azetylierung aus. — Die Ausbeute war bei den Stärkeazetaten immer viel schwerer zu bestimmen als bei den Zelluloseazetaten; die Produkte zogen sehr leicht Wasser an, wurden schleimig und erschwerten so das Waschen und Filtrieren. Die Ausbeute bleibt hinter der theoretischen zurück, und wird noch geringer, wo Abbau stattgefunden hat.

II. Zelluloseazetate. Während bei der Azetylierung der Stärke die Katalysatoren nur eine mehr oder minder beschleunigende Wirkung ausüben und das Stärkemolekül nicht leicht sprengbar ist (mit Ausnahme der Methylaminsulfat-Wirkung), geht bei der Zellulose unter gleichen Bedingungen die Azetylierung schneller vor sich, aber sowie — teilweise sogar bevor — das Hexazetat (auf C_{12}) erhalten wird, beginnt ein starker Abbau des Zellulosemoleküls. Dies zeigt sich durch dunkle Farbe des Azetylierungsgemisches, Dunkelfärbung beim Kochen des Azetats mit Kalilauge, Reduktion der Fehlingschen Lösung, sowie durch starkes Abnehmen der Viskosität des Azetylierungsgemisches. Die Lösung des Zelluloseazetats wird bei andauernder Azetylierung immer dunkler und dünnflüssiger, zuletzt schwarz. Methylaminsulfat ist auch hier am wirksamsten. Die mit Wasser gefällten Zelluloseazetate sind schwach gefärbte Gallerten; mit zunehmendem Abbau wandeln sie sich in weiße Pulver um. Enthielten die Katalysatoren Schwefelsäure, so enthielten auch etliche — nicht alle — Azetate diese Säure und zwar nicht nur mechanisch anhaftend; sowie Schwefelsäure-Ester der Zellulose gebildet werden, tritt auch die Reduktion der Fehlingschen Lösung ein, selbst wenn die Zellulose sich noch nicht gelöst hat. Bei der Azetylierung der Zellulose wurden drei Reihen mit neuen, bei der Stärke nicht angewandten Katalysatoren angesetzt, nämlich mit Zinnchlorür, Ammoniumpersulfat und Pyridinsulfat; dagegen gelangten hier Ferrosulfat und Dinatriumphosphat nicht zur Anwendung.

III. Azetylierung und Abscheidung der Produkte. Es wurde in einem Thermostaten mit Rührvorrichtung gearbeitet; in ein Kölbchen von ca. 80 ccm Inhalt brachte man 5 g Stärke oder Zellulose (bei 100° C. im Vakuum getrocknet), 20 g Eisessig, 25 g Essigsäureanhydrid, 0.5 g Katalysator; das Kölbchen wurde nach Einbringen in den Thermostat und Anwärmen mit einem völlig mit Kollodium überzogenen Kork verschlossen. — Die Azetylprodukte der Stärke wurden stets mit absolutem Alkohol gefällt und ebenso gewaschen; wird Wasser oder verdünnter Alkohol angewandt, so entsteht in den meisten Fällen eine schleimige Masse, die nicht filtrierbar ist. — Die viskosen Lösungen der Azetylzellulose wurden durch feine Oeffnungen in Wasser gepreßt; diese fadenförmigen Massen wurden dann wenigstens neun Stunden in kaltem fließenden Wasser gewaschen. War keine Säurereaktion mehr zu erkennen, so wurde im Wasserbade im Vakuum getrocknet; bei mehreren Azetaten, die Schwefelsäure enthielten, traten hiebei Verkohlungen ein, so daß diese Azetate bei höchstens 70° C. getrocknet werden mußten.

IV. Die Azetylbestimmungen. Bei den Stärkeazetaten wurde nach Perkin gearbeitet: 2 g Substanz wurden mit 25 ccm Wasser und 25 ccm Alkohol digeriert, bis die Masse ganz aufgequollen war (ca. 15 Minuten); hierauf wurden 9 g Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung (50 ccm) zugesetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst war (gewöhnlich 3 Stunden, bei hochazetylierten Produkten bis zu 8 Stunden). Zu dieser Lösung wurden wenigstens 45 g 20%ige Schwefelsäure zugesetzt, d. h. genügend Schwefelsäure, um Bisulfat zu bilden. Dieses Gemisch wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen und 1½ Liter überdestilliert; ein Zehntel des Destillats wurde mit $\frac{n}{10}$ Natronlauge titriert (Phenolphthaleïn als Indikator) und das Resultat auf Azetyl CH_3CO umgerechnet und mit dem theoretischen Werte, auf $C_{12}H_{20}O_{10}$ berechnet, verglichen. — Zur Bestimmung der Azetylzahl der Zelluloseazetate gibt es verschiedene Methoden. a) Nach Perkin werden etwa 0,5 g der Substanz in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 2—4 ccm Schwefelsäure destilliert unter gelegentlichem Zusatz von etwas frischem Alkohol; das Destillat wird in n-Kalilauge aufgefangen und mit letzterer zwecks Verseifung des Essigesters gekocht, alsdann titriert man mit Schwefelsäure zurück. Die Methode ist ungenau. b) Nach Ost löst man die Azetylzellulose in Schwefelsäure (1 : 1) und läßt sie zwei Tage stehen; die Lösung wird mit Wasser verdünnt und im Dampfstrom abdestilliert; das Destillat wird mit $\frac{n}{5}$ Barytwasser titriert. Der Versuchsfehler hiebei beträgt $\pm$ 2% Essigsäure. c) Neue Methode Gutsche. Ca. 1 g des trockenen fadenförmigen Zelluloseazetates wird in einem 250 ccm Erlenmeyerkolben abgewogen, 20 ccm etwa 75%iger Alkohol werden zugefügt und bei 50—60° C. eine halbe Stunde erwärmt; das Azetat ist dann aufgequollen und wird nun mit 50 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge versetzt. Nachdem die Lösung auf 50° C. wieder angewärmt war, wurde der Kolben mit einer Gummikapsel verschlossen und unter Erkalten und oftmaligem Umschütteln 20—24 Stunden stehen gelassen; der Ueberschuß der $\frac{n}{2}$ Kalilauge wird dann mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure titriert (Indikator Phenolphthalein). Ist die Flüssigkeit bei der Titration farblos geworden, so ist der Endpunkt noch nicht erreicht; der Kolben muß wieder mit der Gummikapsel verschlossen und längere Zeit umgeschüttelt werden. Die Flüssigkeit färbt sich dann wieder rot und der Ueberschuß von Kalilauge wird wieder mit der Schwefelsäure titriert. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis das verseifte Zelluloseazetat und die Flüssigkeit farblos bleiben. Nach dieser leicht ausführbaren Bestimmungsmethode wurden stets übereinstimmende Resultate erhalten, der Fehler beträgt höchstens $\pm$ 1% Azetyl.

-s.

Dr.-Ing. A. Nitzelnadel: Versuche über die Verwendbarkeit aus Sulfitzellulose und Strohstoff hergestellter Nitrozellulosen. (Zeitschrift f. Schieß- u. Sprengstoffe).

Der Umstand, daß in der Fachliteratur kaum Angaben darüber zu finden sind, welche Erfahrungen man mit Schießbaumwollen oder Kunststoffen aus technischer Zellulose gemacht hat, gab die Anregung zur Arbeit. Es wäre erwünscht, wenn weitere Werte der Literatur zugänglich gemacht würden. — Verfasser versucht auf folgendem Wege zu einer Entscheidung über die Frage der Verwendungsbeziehentlich Nichtverwendungsmöglichkeit technischer Zellulose zu oben genanntem Zwecke zu kommen. Er untersucht eine Reihe technischer Zellulosen, Sulfit-, Sulfat(Stroh)zellulose, Baumwolle, stellt daraus möglichst unter gleichen Bedingungen Nitrozellulosen her, die ebenfalls untersucht werden. Die Arbeit ist infolgedessen gegliedert in folgende Teile. Teil I behandelt das Rohmaterial, Art und Bearbeitung vor der Nitrierung; II. die Herstellung der Schießbaumwollen aus dem Rohmaterial. Diesen beiden Teilen schließt sich an III. die Untersuchung des Rohmaterials und IV. die Untersuchung der Nitrozellulosen. Zum Schluß werden die erhaltenen Resultate kurz rekapituliert.

I. Es wurden verwendet: Sulfitzellulose gebleicht und ungebleicht, Strohzellulose gebleicht und ungebleicht, Baumwolle. Die Zellulosen wurden ausgewaschen und ausgekocht.

II. Die Nitration wurde nach verschiedenen Versuchen derart ausgeführt, daß 25 g lufttrockner Zellulose nach erfolgter Trocknung der 24- bis 72-stündigen Einwirkung eines Salpeterschwefelsäuregemisches ausgesetzt wurde. Das Verhältnis von HNO_3 zu Zellulose betrug bei Mischsäure I 11,0 : 1, bei Mischsäure II 7,4 : 1; das von Mischsäure zu Zellulose 760 : 25 = 30,4 : 1. Die Mischsäuren hatten folgende Zusammensetzung:

Mischsäure I.	285 g HNO_3	(96,9%)	= 276 g HNO_3	(100%)	= 36,3%
	475 g H_2SO_4	(94%)	= 446 g H_2SO_4	(100%)	= 58,7%
	—		= 37.5 g Rest = H_2O		= 5,0%
	760 g		760 g		100%

Mischsäure II.	285 g HNO_3 (65.3%)	= 186 g HNO_3 (100%)	= 24,5%
	475 g H_2SO_4 (97%)	= 446,5 g H_2SO_4 (100%)	= 58,7%
	—	127,5 g H_2O	= 16,8%
	760 g	760 g	100 %

Die Reinigung resp. Stabilisierung der Nitrozellulosen machte Schwierigkeiten, es wurden verschiedene Methoden versucht, so Auskochen, Auskochen mit Soda. Schließlich wurde nach dem Patent von O. R. Schulz (D. R.-P. 133954) unter Druck in einem Autoklaven ausgekocht. Durch die Willsche quantitative Stabilitätsprobe wurde festgestellt, daß dadurch eine gründliche Reinigung erfolgte und eine genügende Stabilität erzielt wurde.

III. Die Untersuchung des Rohmaterials erstreckte sich auf die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes, des Aschengehaltes, des Zellulosegehaltes, der Kupferzahl, der Säurezahl, der Tauchzeit. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde bestimmt durch Trocknen der Substanzen im Toluoltrockenschrank bei 102—105°, bis die Hauptmenge der Feuchtigkeit entfernt war. Alsdann wurde im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet, bis Gewichtskonstanz erreicht war. Es ergaben sich Werte von 3—12%, während die Mehrzahl derselben bei 6—7% lag. Die Werte der Kontrollproben wiesen teilweise erhebliche Differenzen auf (bis 0,3%). Die Trocknung beanspruchte ca. 4 Wochen. Die Nitrozellulosen wurden nur im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet, Werte 0,9—4%, in der Mehrzahl 1—2%. — Die Bestimmung des Aschengehaltes geschah in der üblichen Weise. Es ergaben sich für Zellulosen die Werte 0,4—2,3%, wobei die hohen Aschengehalte der Strohzellulose (1,5—2,3%) auffallen. — Die Nitrozellulosen wurden mit NHO_3 verascht, Werte 0,15—0,6%. Strohstoff zeigt auch hier die höchsten Aschengehaltswerte. — Der Zellulosegehalt wurde bestimmt nach einer von Renker angegebenen Methode. Da sich nach der Methode von Croß und Bevan zu große Schwankungen in den Werten der Kontrollproben ergeben hatten, wurde mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung gearbeitet. Der Zellulosegehalt der technischen Zellulosen ist um 0,55—4,15% niedriger als der von Baumwolle. Er ist bei gebleichter (selbst, nicht technisch) Zellulose höher wie bei ungebleichter. — Die Kupferzahl wurde nach Angaben von Schwalbe und Piest bestimmt. Es wurde ein selbstkonstruierter Apparat benutzt. Das niedergeschlagene Kupfer wurde gelöst und elektrolytisch abgeschieden. Es ergaben sich für Zellulosen Werte von 1,54—3,47, für Baumwolle 0,4. Die Säurezahl wurde bestimmt nach Vieweg. Die erhaltenen Zahlen weisen den nach Schwalbe bestimmten Kupferzahlen ähnliche Abstufungen nicht auf. — Die Tauchzeit wurde bestimmt durch Aufwerfen von 1 g Zellulose auf Mischsäure (Zusammensetzung beliebig, natürlich mußte die dann einmal gewählte Zusammensetzung für sämtliche Versuche beibehalten werden) und Notieren der Anzahl Sekunden, die zum völligen Benetzen verbraucht wurden — nach Piest.

IV. Die Untersuchung der Nitrozellulosen erstreckte sich auf die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes und Aschengehaltes, die beide weiter oben schon erwähnt sind, des Stickstoffgehaltes, der Löslichkeit in Aether, Alkohol, der Stabilität nach Will, der Stabilität nach Abel, der Verpuffungstemperatur, der Ausbeute. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes geschah nach der im Escales, Die Schießbaumwolle (1905), S. 216, angegebenen Methode von Schultze-Schlösing-Tiemann mit der ebenda skizzierten Apparatur. Es wurden N-Gehalte von 10,73—13,76% N erzielt — die Schießbaumwollen würden also Hepta- bis Dodekanitrozellulosen (berechnet auf die Formel der Zellulose $C_{24}H_{40}O_{20}$) entsprechen. Es zeigte sich, daß sich mit technischen Zellulosen ebenso hohe, ja höhere N-Gehalte erreichen ließen wie mit Baumwolle. (Sulfitzellulose 13,76%, 13,51%; Baumwolle 13,16%). Die Strohzellulosen weisen einen niedrigeren N-Gehalt auf wie die Sulfitzellulosen. Die Aetheralkohollöslichkeit wurde bestimmt nach der im Escales angegebenen „Englischen Vorschrift". Es ergab sich in den meisten Fällen eine Löslichkeit von ca. 40%. Eine aus Sulfitzellulose hergestellte Nitrozellulose wies eine Löslichkeit von nur 13% auf gegenüber einer Löslichkeit von 42% einer auf gleiche Weise aus Baumwolle hergestellten Nitrozellulose. Die Stabilität nach Will. Die quantitativen Stabilitätsproben sind sicher den qualitativen vorzuziehen. Bekannt sind die Methoden von Will, Bergmann und Junk, Obermüller. Bei der Willschen Stabilitätsprobe werden die durch eine Temperatur von 135° aus Schießbaumwolle abgespalteten Gase durch einen Kohlensäurestrom abgeführt und über glühendes Kupfer geleitet; es findet eine Reduktion der Stickoxyde zu Stickstoff statt, der in einem mit KOH zur Absorption der Kohlensäure gefüllten Eudiometer aufgefangen wird. Der Apparat von Will (Angew. Chemie 743, 1901) wurde in etwas anderer Art ausgeführt. Als Erhitzungsgefäß wurde ein Volhardscher Bombenofen benutzt. In diesem war eine Glasröhre mit angeschmolzenem Glasbehälter (Zersetzungsgefäß) zur Aufnahme der zu untersuchenden Nitrozellulose verschiebbar angeordnet. Die Temperatur des Bombenofens (135°) war eingestellt durch eine rückflußgekühlte Xylol-Toluolmischung. An Stelle eines Kippschen Apparates, der öfters Unannehmlichkeiten verursacht hatte, wurde eine Kohlensäurebombe verwendet. In den Apparat eingeschaltet war noch ein Schwefelsäuresicherheitsventil, sowie eine Kupferspirale zur Reduktion der Stickoxyde. Nachdem der ganze Apparat mit CO_2 gefüllt und im Erhitzungsgefäß eine Temperatur von 135° erreicht war, wurde die Glasröhre eingeschoben; die abgespalteten Gase (N-Oxyde) wurden durch die CO_2 fortgeführt, durch die glühende Kupferspirale reduziert zu Stickstoff, als solcher in einem zur Absorption der CO_2 mit KoH gefüllten Endiometer aufgefangen und viertelstündlich die Zunahme notiert. Durch Uebertragen von Zeit und abgespalteter Stickstoffmenge in ein Koordinatensystem erhält man ein anschauliches Bild über die Stabilität der untersuchten Nitrozellulose. Der Verlauf der Kurven ist ein ziemlich geradliniger. Die Lagerung von Schießbaumwolle scheint zu bewirken, daß die Abspaltung eine gleichmässigere wird. Die größte Abspaltung zeigt eine der Strohzellulosen. Die Werte der abgespalteten und pro 1 g und 1 Stunde berechneten Menge N liegen teils unterhalb, an oder nur wenig überhalb der von Kast — Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung von Spreng- und Zündstoffen 1909, 944 — angegebenen und zulässigen Grenze: ein Zeichen dafür, daß bei technisch gut durchgeführter Nitrierung und Stabilisierung der Nitrozellulose dieselbe den behördlichen Anforderungen vollauf genügen würde. Abspaltung:

Sulfitzellulose C_2b 0,4—0,6 ccm pro 1 g und 1 Stde.,
C_2c 0,37 ccm pro 1 g und 1 Stde.
Baumwolle 1 0,71 ccm pro 1 g und 1 Stde.,
„ 2 0,85 „ „ „

Die Stabilität nach Abel wurde nach Angaben von Escales ausgeführt. Bei keiner der hergestellten Nitrozellulosen wurde eine Testzeit von 40 Minuten erreicht. Die Verpuffungstemperatur wurde nach Kast bestimmt. Es wurde bei allmählicher Steigerung der Temperatur überall eine Verpuffungstemperatur von über 180° erzielt, demnach die gesetzliche Grenze erreicht. Als ein Maß für die Beurteilung der Stabilität sind Verpuffungstemperaturen nicht anzusehen. Die Ausbeute ist am größten bei der aus Baumwolle hergestellten Nitrozellulose (35—36 g), sodann bei gereinigter Sulfitzellulose (30 bis 36 g). Ein Säuregemisch — Mischsäure II — mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., wirkt bei Herstellung von Nitrozellulose aus Sulfitzellulose sehr ungünstig auf die Ausbeute ein. Es wurden von 25 g lufttrockener Zellulose nur 17 g Schießbaumwolle erhalten. (Löslichkeit in Aether-Alkohol 92%).

Bei Betrachtung der erhaltenen Werte zeigt sich, daß einmal die Werte bei den Untersuchungen der Zellulosen und Baumwolle abgesehen von Strohzellulosen, zum andern die Werte der daraus hergestellten Nitrozellulosen nur geringe Abweichungen aufweisen. Zieht man außerdem in Betracht, daß verschiedene Werte einer aus Sulfitzellulose hergestellten Nitrozellulose sich günstiger erweisen als die Werte der aus Baumwolle hergestellten Nitrozellulose, so liegt der Gedanke nahe, daß Sulfitzellulose ganz gut für die Zwecke der Schießbaumwollfabrikation und ähnlicher Industriezweige sich verwenden lassen muß, besonders wenn Zellstoffvließe verwendet würden, wie sie die Zellulosewattefabriken liefern. (Eigenbericht.)

Patent-Bericht.

Belegstoffe, Linoleum, Wachstuch.
(Patentklasse 8.)

Britisches Patent Nr. 12991/1911. John Forrest Lipman in East Ham (Essex). Verfahren zur Herstellung eines Ledederersatzes. Man pulverisiert Lederabfälle, mischt sie mit Schwefelkohlenstoff, Kaliumpermanganat und Kalk, erhitzt das Gemisch, trocknet und preßt es. Eventuell setzt man den Lederabfällen Kokosnußfaser, Papier-maché oder dergl. zu. K.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

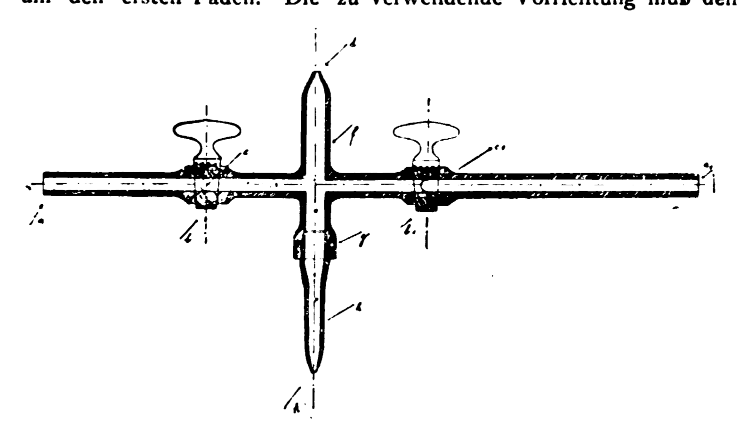
D. R.-Patent Nr. 250596 vom 14. I. 1910. British Cellulose Syndicate Limited und V. E. Mertz in Manchester. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren und hochprozentigen Lösung von ammoniakalischem Kupferoxyd. Bisher stellte man Lösungen von ammoniakalischem Kupferoxyd für die Herstellung künstlicher Fäden in der Weise her, daß man Kupferspäne, elektrolytisches Kupfer oder überhaupt fein verteiltes Kupfer mit Ammoniakflüssigkeit und kalter Preßluft, Sauerstoff oder Ozon in besonderen Apparaten, meist in Türmen, in möglichst innige Berührung bei Temperaturen unter 5° C. brachte. Diesen Lösungen haftet jedoch allgemein der Nachteil an, daß sie sich, insbesondere wenn sie nicht unter Kühlung, sondern bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden, sehr rasch unter Abscheidung von Kupferoxydul bezw. Kupferoxyd zersetzen. Da aber das Lösungsvermögen für Zellulose dem Gehalt an Kupferoxydammoniak direkt proportional ist, so wird durch die rasch eintretende Zersetzung die Brauchbarkeit der Kupferlösung ungünstig beeinflußt. Um daher brauchbare und haltbare Lösungen herzustellen, muß diese Abscheidung von Kupferoxydul bzw. -oxyd nach Möglichkeit verhindert werden. Nach angestellten Versuchen wird dies erreicht, indem man durch Zusatz geeigneter organischer Stoffe einerseits und langsam Sauerstoff abgebender Körper andererseits einen konstanten Gehalt an aktivem Sauerstoff in statu nascendi in der Lösung herbeiführt, wodurch nicht nur sehr viel Kupfer von Ammoniak aufgelöst wird, sondern auch selbst bei Zimmertemperatur monatelang gelöst bleibt. Als organische Zusätze eignen sich alle mehrwertigen Alkohole und deren Derivate sowie die Salze der organischen Säuren, welche auf Kupfer in alkalischer Lösung nicht reduzierend wirken, z. B. Glyzerin, Azetin, Chlorhydrin, Dextrin, Zitronensäure, Weinsäure, Glycolsäure usw., während sich von den leicht und langsam Sauerstoff abgebenden Körpern die Salze der Persäuren, des Schwefels, des Bors und anderer,

insbesondere die Natrium- und Ammoniumsalze, wie Ammoniumpersulfat und Natriumperborat, bewährt haben. Hingegen sind die Superoxyde, wie Natriumperoxyd, Magnesiumperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd usw., nicht brauchbar, da sie bei Gegenwart von Ammoniak und organischer Substanz den Sauerstoff äußerst rasch, mitunter sogar explosionsartig, abgeben. Man übergießt feine Kupferspäne oder elektrolytisches Kupfer mit etwa 12 bis 15-prozentigem Ammoniak, setzt 3—5 Prozent Azetin zu und soviel Perborat oder Ammoniumpersulfat, daß ein Teil ungelöst bleibt; 3—10 Prozent, je nach Löslichkeit und Konzentration des Ammoniaks, sind in der Regel ausreichend. Nach wiederholtem Umschwenken entsteht eine intensiv lebhaft dunkelblau gefärbte Lösung, die je nach Umständen und bei längerem Stehen bis zu 5 Prozent und mehr Kupfer, an Sauerstoff und Ammoniak gebunden, enthält und selbst bei Zimmertemperatur keine Zersetzung erleidet. S.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

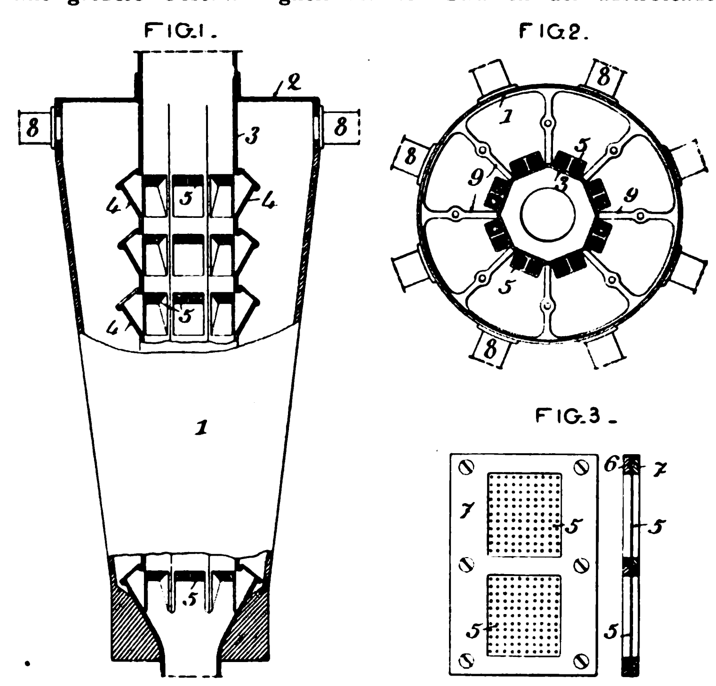
Französisches Patent Nr. 442015. P. Vindrier. Verfahren zur Herstellung künstlicher verspinnbarer Textilfasern. Bisher hat man sich in der Kunstseidenindustrie bemüht, lange Fäden zu erzeugen, die durch Zwirnen miteinander vereinigt wurden und sich der natürlichen Seide möglichst näherten. Auch Kunstseidenabfälle hat man nach Art der Schappen aus Naturseide oder der Bourretteseiden bearbeitet, um daraus Fäden für die Weberei zu gewinnen. Beide Verfahren sind ziemlich kostspielig, da sie beim Zwirnen und beim Kämmen verschiedene Manipulationen erfordern, z. B. um den Fasern die für die übliche Schappespinnerei notwendige parallele Lage zu geben. Vorliegende Erfindung bezweckt, nichtzusammenhängende Fäden zu erhalten, die so dünn sind, daß sie die gewöhnliche Dicke von Seiden-, Baumwollen- oder anderen Textilfäden nicht überschreiten, und zwar unter solchen Bedingungen, daß diese Fäden, in parallelen Lagen aus einzelnen Fasern angeordnet, schließlich auf den kontinuierlichen oder selbsttätigen Spinnmaschinen versponnen werden können und die Operationen vor dem Spinnen möglichst eingeschränkt werden. Um dies zu erreichen, werden die künstlichen Fasern beliebigen Ursprungs beim Herauskommen aus den Spinndüsen oder dem Koagulationsbade parallel in mehr oder weniger zahlreichen Gruppen auf Spulen, Trommeln oder Haspeln von veränderlichem Umfange aufgenommen je nach der Länge, die man dann den Fadenlagen geben will. Dann werden diese künstlichen, endlosen Fäden einmal oder mehrmals parallel der Achse des Haspels, auf dem sie aufgewickelt sind, zerschnitten. Die Lagen der so zerschnittenen Fäden bestehen also aus Fäden, die von einem Ende zum andern denselben Durchmesser haben, der nach Belieben eingestellt werden kann und bestimmt wird durch die Viskosität der Lösung, die Weite der Spinnöffnungen, den beim Spinnen innegehaltenen Druck und den auf die Fäden durch die Abzugswalze ausgeübten Zug. Die Fäden liegen in allen entsprechenden Punkten parallel und können auf den für das Verspinnen von Schappe, Wolle und Baumwolle üblichen Maschinen versponnen werden. Sie können auch mit verschiedenen natürlichen Fasern gemischt werden. Man erhält nach diesem Verfahren künstliche Fäden aus Einzelfäden von einer Feinheit, wie sie bei der Herstellung der künstlichen Seide bisher nicht erhalten werden konnten. Denn die Kunstseidenfäden müssen, um behandelt werden zu können, eine gewisse Widerstandsfähigkeit haben und können nicht unter 4—5 Deniers hergestellt werden, die Produkte des vorliegenden Verfahrens mit 1—2 Deniers. Diese Feinheit der Fäden ist besonders wertvoll für die Herstellung von Velour, Plüsch usw., die mit Kunstseide von 4 Deniers und darüber nicht möglich ist. S.

Französisches Patent Nr. 442117. E.-M.-S. Galibert. Verfahren zum Ueberziehen von Gespinstfasern aller Art mit Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak oder von reiner Seide oder von Gemischen von Zellulose mit Seide durch Durchziehen von Fäden durch Spinnöffnungen, die mit den Lösungen von Zellulose usw. gefüllt sind. Läßt man einen Faden durch eine Zelluloselösung von genügender Dicke gehen und benutzt eine Spinnöffnung, deren Weite wenig größer ist als der Durchmesser des Fadens, so erhält man unter gewissen Bedingungen nicht eine zusammenhängende Schicht um den Faden, sondern es rollt sich ein neuer Faden in Spiralen um den ersten Faden. Die zu verwendende Vorrichtung muß den



folgenden Bedingungen entsprechen: Eine senkrechte Röhre ist an ihrem oberen Ende d fein ausgezogen und trägt zwei horizontale Röhren mit Hähnen. Der untere Teil der senkrechten Röhre ist erweitert und kann eine gläserne Spinndüse aufnehmen, deren fein ausgezogener Teil den gleichen oder einen geringeren Durchmesser hat als der obere Teil. Die Schnitte der verschiedenen Röhren sind vollkommen gleich. Die Zuführung der Lösungen geschieht durch die Enden aa[1] mit oder ohne Druck je nach der Viskosität der Flüssigkeit. Werden gemischte Lösungen von Seide oder Zellulose in Kupferlösungen angewendet, so braucht kein Druck benutzt zu werden. Der zu behandelnde Faden befindet sich auf einer Trommel oder Spule $^1/_2$—1 m über dem oberen Teil d, er wird durch die Spinnvorrichtung geführt und aus dem unteren Teil h herausgezogen. In diesem Augenblick öffnet man die Hähne bc und b[1]c[1], die Kupferlösung füllt den Apparat, fließt aber nicht durch h ab. Zieht man an dem Faden, so bildet sich der künstliche Faden, der sich in Spiralen um den ersten Faden legt, die je nach der Geschwindigkeit des Fadenabzuges enger oder weiter sind. Nach dem Austreten aus der Spinnvorrichtung geht der Faden durch ein Entkupferungsbad und wird nach dem Waschen aufgespult. S.

Französisches Patent Nr. 442022. A. Pellerin. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung fadenartiger oder häutiger Gebilde aus Zellulose. Das Verfahren besteht darin, daß man eine Lösung von Zellulose unter Druck durch eine große Anzahl feiner Oeffnungen in einen Strom von Koagulier- und Fällflüssigkeit austreten läßt, dessen Geschwindigkeit im Verhältnis zu der der Zelluloselösung man so einstellt, daß die Fäden im Maße ihrer Entstehung weggeführt werden. Gibt man der Fällflüssigkeit eine größere Geschwindigkeit als den Strahlen der austretenden



Zelluloselösung, so werden die Fäden etwas ausgezogen und man kann ihnen eine große Feinheit verleihen. Das Verfahren bietet noch den Vorteil, daß es dauernd alle in Freiheit gesetzten oder gefällten Stoffe wegführt, so daß die Fäden in einem dauernd erneuerten und reinen Medium gebildet werden, es ermöglicht, zu einem billigen Preise große Mengen fadenartiger oder häutiger Zellulosegebilde herzustellen, die versponnen oder für die Herstellung von Kunstseide usw. weiter gereinigt werden können. In der Zeichnung stellt Figur 1 einen senkrechten, Figur 2 einen wagrechten Schnitt durch die Vorrichtung dar, Figur 3 sind Einzelheiten der Spinndüsen in Ansicht und Schnitt. Die Vorrichtung besteht aus einem kegelförmigen Behälter 1, der mit einem Deckel 2 und einem herausnehmbaren zentralen Rohr 3 versehen ist. Um das Rohr 3 sind im rechten Winkel eine große Anzahl geneigter Röhren 4 angeordnet. Auf der Oeffnung jeder dieser Röhren 4 ist, wie aus Figur 3 ersichtlich ist, eine Platte 5 mit den feinen Spinnöffnungen zwischen den Rahmen 6 und 7 angeordnet. Die Platte 5 ist vorzugsweise aus Platin und trägt eine große Zahl feiner Oeffnungen. Die gegeneinander gerichteten Flächen der Rahmen 6 und 7 können mit feinen Rillen oder Vertiefungen versehen sein, damit die Platte 5 festgehalten wird. Der Behälter 1, das Rohr 3 und die Ansätze 4 werden vorteilhaft aus Nickel hergestellt und in geeigneter Weise dicht gemacht. Die Zelluloselösung wird unter einem Drucke von einigen Kilogrammen auf den Quatratzentimeter durch mehrere Rohre 8 in den Behälter 1 eingeführt. Der Behälter 1 ist durch Scheidewände 9 in einzelne Abteilungen geteilt, deren jede für sich abgeschlossen und außer Betrieb gesetzt werden kann. Das zentrale Rohr 3 ist oben mit dem Behälter für die Fäll- und Koagulierflüssigkeit verbunden und enthält am unteren Ende eine Einrichtung zum Auffangen der erzeugten Gebilde. Wenn der Apparat arbeitet, so fließt die Zelluloselösung mit erhöhter Geschwindigkeit durch all die feinen Oeff-

nungen in Form außerordentlich zahlreicher Fäden, die sofort durch die die Röhre 3 durchströmende Flüssigkeit gefällt und koaguliert werden. Die Fäden bilden in der Flüssigkeitssäule eine zylindrische Lage, die mit der Flüssigkeitssäule weggeführt wird. Durch geeignete Einstellung der beiden Flüssigkeitsströme kann man die Zellulosegebilde feiner ausziehen. Verwendet man in der Platte 5 statt der runden Löcher feine Schlitze, so erhält man Zellulosehäutchen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 250214 vom 16. IX. 1910. Arthur Thomas Collier und William Righter Comings in Summers Town Garratt Works, Großbrit. Vulkanisierbarer Stoff aus Kautschuk o. dgl. Der Stoff besteht aus einer innigen Mischung kurzer, aus Fasern dicht geflochtener Fäden mit Kautschukpaste oder einer ähnlichen plastischen vulkanisierbaren Mischung. Es wird beispielsweise Glanzzwirn verwendet, welches in kurze Längen zerschnitten ist; diese Länge beträgt beispielsweise bei dem Glanzzwirn Nr. 40 etwa 12 mm. Die Länge der Fäden wächst zweckmäßig im Verhältnis zu ihrer Dicke, jedoch dürfen sie nicht so lang sein, daß sie sich zu Klumpen zusammenballen und so eine innige Mischung verhindern. Für Glanzzwirn Nr. 12 ist beispielsweise die günstigste Länge 25 mm. Bei Verwendung von größeren Längen haben die Fäden die Neigung, sich während des Mischverfahrens zu verflechten, wodurch sie eine gleichmäßige Verteilung hindern. Die gegebenenfalls vorher mit einer dünnen Lösung von Kautschuk behandelten Fäden werden in einer Mischmühle mit Gummipaste innig vermischt. Diese Paste besteht zweckmäßig aus Paragummi gemischt mit einer entsprechenden Menge von Schwefel, um einen biegsamen vulkanisierten Gummi nach der Schwefelung zu bilden. Das Gemisch kann naturgemäß auch aus Schwefel und anderem Kautschuk, Gummiersatz oder einem Gemisch verschiedener Gummisorten oder aus Gummi und Gummiersatz zusammen bestehen. Das so erhaltene Gemisch aus Fäden und Paste kann in Platten oder Scheiben ausgewalzt und aus dieser können dann die gewünschten Gegenstände in der üblichen Weise gebildet werden. H.

D. R.-Patent Nr. 250335 vom 28. XII. 1909. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. Es wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß man eine elastische, dem natürlichen Kautschuk nahestehende Substanz dadurch erhalten kann, daß man β-γ-Dimethylbutadien der Formel:

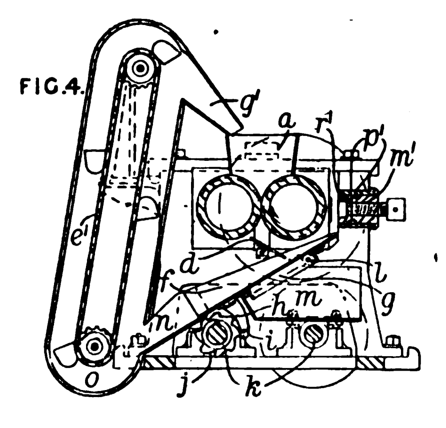
$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH_3-C \\ | \\ CH_3-C \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden oder als Verdünnungsmittel wirkenden Mitteln erwärmt. Man gewinnt auf diese Weise eine Substanz, die in ihrem Verhalten ganz dem natürlichen Kautschuk entspricht und als sein höheres Homologes aufzufassen ist. Beispiel: 500 Teile β-γ-Dimethylbutadien werden mit 500 Teilen Benzol gemischt; die Mischung wird 10 Stunden lang im Druckgefäß auf 200° erhitzt. Durch Destillation mit Wasserdampf im Vakuum werden die Nebenprodukte abgetrieben; dabei hinterbleibt eine zähe, elastische Masse von kautschukähnlichen Eigenschaften. K.

D. R.-Patent Nr. 250920 vom 8. VIII. 1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz brauchbaren Produktes. Im Journal für praktische Chemie, Band 1, S. 109/110, hat Kondakow ein durch Autopolymerisation des β-γ-Dimethylerythrens erhaltenes Polymerisationsprodukt beschrieben. Es wurde nun gefunden, daß sich diese Substanz in ein haltbares und technisch sehr vorteilhaftes, als Kautschuk- oder Guttaperchaersatz brauchbares Produkt umwandelt, wenn man sie der Einwirkung basisch reagierender Substanzen aussetzt. Beispiel: 100 Teile des von Kondakow beschriebenen weißen Polymerisationsproduktes des β-γ-Dimethylerythrens werden in 1000 Teile 2prozentiges Anilinwasser gelegt und 24 Stunden darin mazeriert. Durch Pressen auf der Walze erhält man aus dem so vorbehandelten Produkt ein gleichmäßiges gut haltbares Fell. Statt Anilin kann man in ähnlicher Weise auch andere basische Körper, wie Ammoniak, Dimetylamin, Diäthylamin, Natronlauge oder ähnliche, verwenden. K.

Oesterr. Patent Nr. 54030. Thomas Gare in New-Brighton. Verfahren zum Formen und Umformen von Gegenständen aus vulkanisiertem Kautschuk. Der vulkanisierte Kautschuk wird mittels erhitzten Platten komprimiert, deren Temperatur höher ist als die übliche Vulkanisiertemperatur. Zwischen die Platten und den Kautschuk wird hierbei eine Lage aus Papier, Metall oder anderem Stoff gelegt, welche den Uebergang der Wärme der Preßplatte so lange verhindert, bis die Luft aus dem Kautschuk ausgetrieben ist. H.

Französ. Patent Nr. 439545. Alfred Wood in England. Mahlwalzwerk für Kautschuk oder ähnliche Stoffe. Ueber den horizontalen Walzen ist ein Trichter a angebracht, in den das zu mahlende Material geschüttet wird. Nach dem Passieren der Walzen gelangt das Gut über eine Platte d auf ein Sieb f, das mittels der Rolle i am Arm h, die mit einer Zahnscheibe j zusammenarbeitet, in hin- und hergehende Bewegung versetzt wird. Die durch das Sieb hindurchfallenden Stücke sammeln sich in dem Behälter m, während das noch nicht genügend zerkleinerte Material auf einer Bahn n in eine Kammer o gleitet, aus der es ein Elevator nach oben hebt und durch Rinne g^1 wieder in den Trichter a schüttet. Zweckmäßig werden zwei derartige Walzwerke benutzt, denen das Material nacheinander zugeführt wird. In diesem Falle wird unterhalb der Walzen des ersten Walzwerks, das nur der Vorzerkleinerung dient, eine schräge Sammerinne angeordnet, welche gegenüber der Bahn n in die Kammer o mündet, so daß das Mahlgut durch den Elevator zum zweiten Walzwerk weiter befördert wird, das wie dargestellt ausgebildet ist. H.

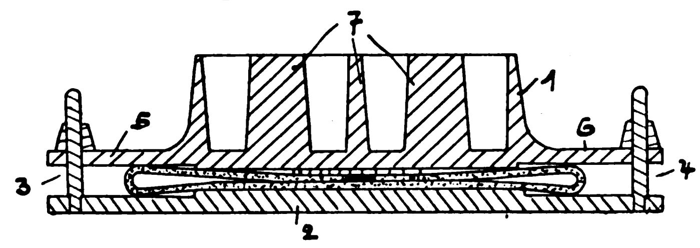


Französ. Patent Nr. 439564. Société Pugniet & Cie. in Frankreich. Verfahren zur Herstellung von Kautschukgegenständen. Die Gegenstände werden aus Platten ausgestanzt und dann vulkanisiert. H.

Britisches Patent Nr. 2312/1912. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung eines vulkanisierten kautschukähnlichen Produktes. Die durch Behandeln des Kondakowschen (aus β-γ-Dimethylbutadien erhältlichen) Produktes mit basischen Verbindungen gewonnene Substanz wird in der für natürlichen Kautschuk üblichen Weise vulkanisiert. K.

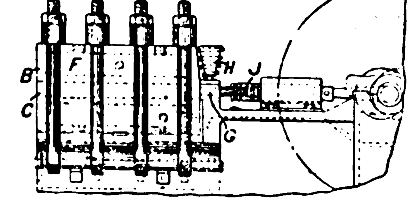
Britisches Patent Nr. 2478 v. J. 1911. Léon Guignet in Lyon-Villeurbanne. Maschine zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen. Bei einer Maschine, welche mit einem kegelförmigem Gehäuse versehen ist, in dem ein kegelförmiger Mahlkörper rotiert, der ebenso wie das Gehäuse innen mit Zähnen ausgerüstet ist, werden diese Zähne derart ausgebildet, daß die Tiefe der Zahnlücken und ihre Breite nach der Kegelspitze hin allmählich abnimmt. Die Neigung der Zähne am Gehäuse ist zweckmäßig an der Stelle des größten Durchmessers geringer, am entgegengesetzten Ende größer als die Neigung der Zähne am Mahlkörper. H.

Britisches Patent Nr. 3226 v. J. 1912. Cassius Markle Metsch in East Liverpool (Ohio). Vulkanisiervorrichtung. Die Vorrichtung besteht aus einem Behälter 1, der auf die zu vulkanisierende Stelle aufgesetzt wird und mit einer Unterplatte 2 mittels



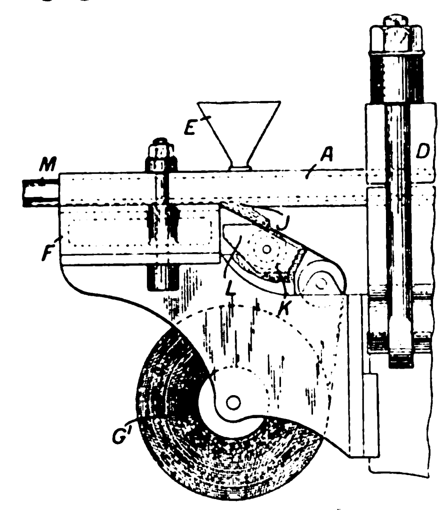
Schrauben 3, 4, verbunden werden kann, welche durch Lappen 5, 6 am Behälter geführt werden. Der Behälter wird mit einer bestimmten Menge eines Brennstoffes (Gasolin) gefüllt, der darauf angezündet wird. Damit die Hitze der Flamme gleichmäßig auf den Boden des Behälters übertragen wird, ist dieser mit mehreren Rippen 7 versehen. H.

Britisches Patent Nr. 5349 v. J. 1911. R. G. East in Wimbledon, London. Aufarbeitung von Kautschuk. Der gemahlene Kautschuk wird vor dem Pressen erwärmt und sodann bei einer wesentlich höheren Temperatur geformt. Eine hierzu geeignete Maschine besitzt einen Schütttrichter H, Preßkolben J, welche in Preßkammern G passen und an diese sich anschließende Formen C zwischen Platten B mit Heizräumen F. Der Trichter H wird mittels einer ihn umgebenden Heizschlange erwärmt und enthält eine Rührvorrichtung. Der in den Trichter H geschüttete Kautschuk wird unter Umrühren auf nicht mehr als 38° C. erhitzt, gelangt dann in die Kammern G, von wo er in die Formen C gepreßt wird. Diese sind auf 132 bis 140° C. geheizt. H.



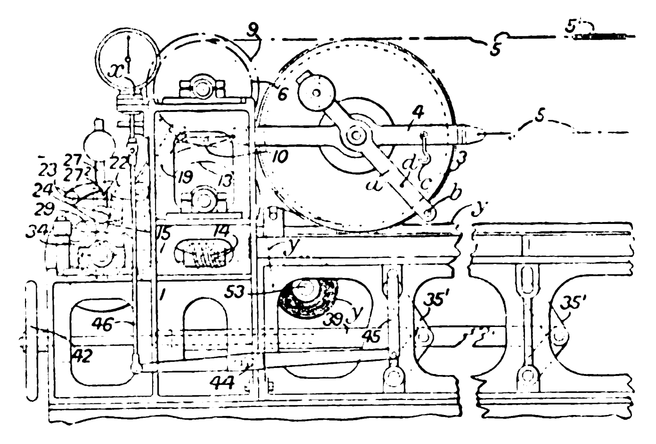
Britisches Patent Nr. 5351 v. J. 1911. R. G. East in Wimbledon, London. Vorrichtung zur Herstellung von beliebig langen Kautschukgegenständen. An das Mundstück D der Strangpresse ist eine Form A angeschlossen, durch

welche der geformte Kautschukstrang M hindurchtritt. Unter der Form ruht drehbar in Lagern eine Rolle, auf der ein Streifen G[1] mit Kautschuk überzogenen Gewebes aufgewickelt ist. Dieser wird durch einen Schlitz J in die Form A eingeführt, von dem hindurchlaufenden Strang M mitgenommen und dabei fest gegen den unteren Rand des Stranges gepreßt. An der entsprechenden Seite der Form A. ist ein Heizkörper F vorgesehen, der den Kautschuk soweit erhitzt, daß eine Vereinigung zwischen diesem und dem Bande erreicht wird.



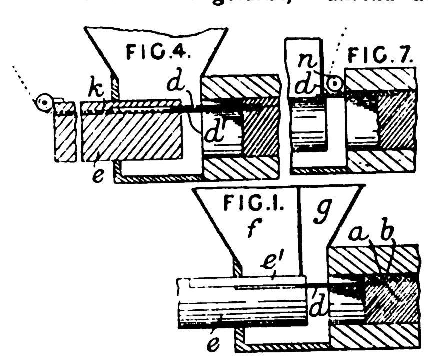
Durch Trichter E wird Talkum oder ein ähnlicher Stoff auf den Kautschukstrang aufgebracht, um die Reibung zu verringern, ebenso überzieht die in den Behälter L eintauchende Walze K die Unterseite des Bandes mit dem gleichen Stoff. Der geformte Gegenstand verläßt die Maschine demgemäß teilweise mit einer Gewebeauflage versehen. Soll diese von mehreren Seiten angebracht werden, dann müssen naturgemäß ebensoviele Heizkörper und entsprechende Stoffführungen vorhanden sein. H.

Brit. Patent Nr. 5711 v. J. 1911. C. Ingrey in London und A. W. Bolton in Surrey. Maschine zum Walzen, Pressen und Formen von plastischen Stoffen. Die Maschine, welche vor allem zur Bearbeitung von Kasein oder ähnlichen Stoffen dient, besitzt eine Walze 3, die über einem Tisch, auf welchem sich das Material befindet, hin und her gerollt wird. Durch Tieferstellen der Walze oder Anheben des Tisches wird der Preßdruck allmählich gesteigert. Der Tisch wird demgemäß von Kniehebeln 35[1] getragen, die mittels Stange 39 und Handrad 42 verstellt werden können. Die Walze 3 ist an dem Gestell 1 geführt und wird durch eine Kette 5 vorwärts und rückwärts gezogen, welche um Räder 6 gelegt ist. Das eine Rad 6 wird von der Welle 15 durch Schnecke 14, Schneckenrad 13, sowie Zahnräder 10 und 9 angetrieben. Anschläge 51 an der Kette 5 wirken auf einen Hebel 19, welcher mittels Hebel 22, Arm 23,



Hebel 24, 27 und Arm 29 den Kupplungsbügel 34 verstellt und damit die Bewegung des Kettenantriebes umkehrt. Nach jedem vollen Hin- und Hergang der Walze 3 wird der Gewichtshebel 27, welcher mit Hebel 24 zusammenhängt, in der Mittelstellung festgehalten, indem eine Klinke den Stift 27[2] faßt. Hierdurch wird der Antrieb stillgesetzt. Nunmehr wird der Tisch um ein Geringes angehoben und die Maschine wieder in Gang gesetzt. Die Stellung des Tisches gibt eine Anzeigevorrichtung x an, welche durch Stange 46, Hebel 44 und Arm 45 mit dem Tisch in Verbindung steht. Der Tisch und die Walze sind hohl und werden durch Dampf usw. geheizt. Ein Band y, welches von Rolle 53 abgewickelt werden kann, dient als Träger für die Masse. Diese kann auch zwischen Platten eingeschlossen werden, um ein Ankleben an die Walze 3 zu vermeiden. Zur Herstellung von Streifen werden Messer auf einer Welle b angeordnet, die am Arm a gelagert ist, der seinerseits am Walzengestell 4 drehbar ist. Die Messer können angehoben und damit außer Wirkung gesetzt werden, indem ein Haken c über den Stift d gehakt wird. H.

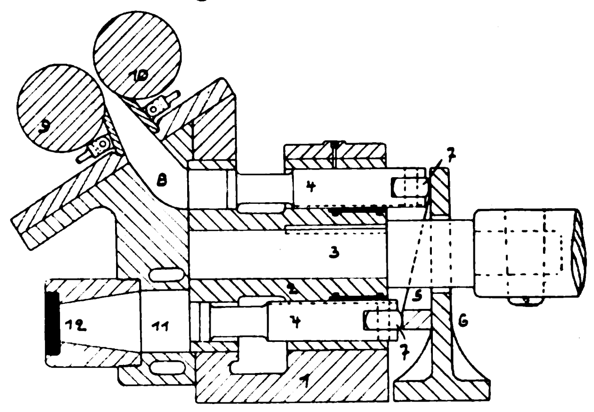
Britisches Patent Nr. 8298 v. J. 1911. Thomas Gare in New Brighton. Herstellung von Kautschukgegenständen aus pulverisiertem Altkautschuk. Der gepulverte Altkautschuk wird in bekannter Weise in Formen gepreßt und erhitzt. Hierbei werden Vorrichtungen benutzt, bei denen das Material mittels eines Kolbens in kleinen Portionen in die Form befördert wird. Gemäß Fig. 1 ist der Kolben e mit einem Schlitz versehen, so daß er sich über eine feste Platte d hinwegbewegen kann, welche den Formraum in zwei Teile teilt. Durch den Trichter f wird unterhalb der Platte d Weichkautschuk zugeführt, während aus Trichter g



über Platte d Hartkautschuk gelangt. Letzterer wird durch den Teil e[1], ersterer durch den unter der Platte d arbeitenden Kolben e komprimiert. Es bildet sich demgemäß in der Form ein teilweise aus Hartkautschuk b und aus Weichkautschuk a bestehender Gegenstand, z. B. ein Radreifen. Die Einrichtungen nach Fig. 4 und 7 ermöglichen die Herstellung von Gegenständen mit Einlagen. Diese wird bei ersterer durch einen Kanal k im Kolben e und d[1] in der Platte d zugeführt und von beiden Seiten mit Kautschuk umgeben, oder gemäß Fig. 7 über Rolle n oberhalb der Platte d auf eine Seite des Gegenstandes geleitet. H.

Britisches Patent Nr. 8613/1911. Thomas Daniel Kelly in Southend-on-Sea. Kautschukersatz. Man verwendet zur Herstellung der neuen Masse vegetabilische Oele in rohem oder oxydiertem Zustand, sowie Oelsamen, Torf, Naturgummi oder zellulosehaltige Pflanzen und behandelt die daraus hergestellten Produkte mit Salpeter und ev. Schwefelsäure in der Wärme. K.

Britisches Patent Nr. 10481 v. J. 1911. William Henry Haydock in Manchester. Schlauchpresse für Kautschuk und ähnliche Stoffe. In dem Gehäuse 1 ist ein zylindrischer Körper 2 drehbar, welcher auf einer Welle 3 befestigt und mit einer Anzahl parallel zur Welle verlaufender Bohrungen versehen ist. In diesen Bohrungen sind Kolben 4 verschiebbar und werden durch eine schräge Führung 5 an einem festen Bock 6 bei der Drehung des Körpers 2 vorwärts geschoben, indem Rollen 7 an den Kolben auf der Führung 5 entlang laufen. Die Bohrungen im Körper 2 kommen bei der höchsten Stellung mit einem Kanal 8 in Uebereinstimmung,

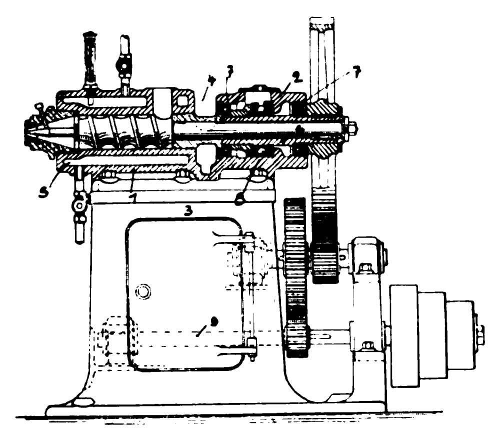


in den mittels Walzen 9, 10 Kautschukmasse befördert wird. Die Pressung der Masse bewirkt ein Eindringen der Masse in die jeweils oben befindliche Bohrung, so daß diese mit Kautschukmasse gefüllt wird, wobei der Kolben bis zum Anlegen der Rolle 7 gegen die Führung 5 zurückgeschoben wird. Während sich dieser Vorgang bei jeder Bohrung wiederholt, kommen die gefüllten Bohrungen nach unten in die tiefste Stellung vor einen Kanal 11, der in das Mundstück 12 mündet. Hier werden die Kolben vorgeschoben, so daß die Masse zum Mundstück herausgepreßt wird. H.

Britisches Patent Nr. 11482/1911. Hubert Lamphier Terry und George Spencer in Manchester und Edwin Louis Curbishley in Cheadle Hulme bei Manchester. Verfahren zur Regenerierung von Alt- und Abfallkautschuk. Der Altkautschuk wird zerkleinert und dann der Einwirkung einer konzentrierten Chlormagnesiumlösung in einem luftdicht geschlossenen Gefäße bei 212—400° F. (320—330° F.) ausgesetzt und gewaschen. K.

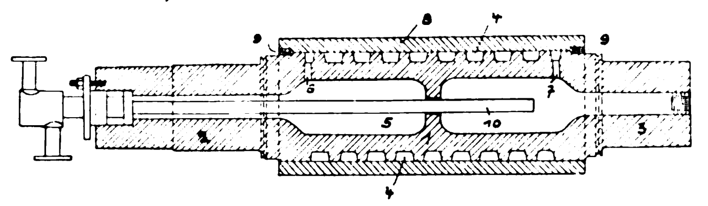
Britisches Patent Nr. 12837 v. J. 1911. Henry Berry & Co., Limited in Leeds und James William Thornley in





Manchester. Schlauchpresse für Kautschuk. Das Pressengehäuse 1 ist mit einem Lagerkörper 2 in einem Stück gegossen und ruht auf einem Gestell 3. Zwischen den Teilen 1 und 2 befindet sich eine Aussparung 4, so daß das Lager durch die Heizkammer 5 nicht erhitzt werden kann, außerdem aus dem Gehäuse austretender Kautschuk nicht in das Lager gelangen kann. Die Schneckenwelle ist von einer Büchse 6 umgeben, welche auf Kugel- oder auch Rollenlagern 7 läuft, während der Schneckendruck von dem Lager 8 aufgenommen wird. Die Anordnung der drei Lager in einem geschlossenen Gehäuse gestattet eine gute Oelung, indem der Hohlraum des Gehäuses mit Oel oder einem anderen Sbhmiermittel gefüllt wird. Der Antrieb der Schneckenwelle erfolgt durch Zahnräder von einer unten im Gestell 3 gelagerten Welle 9. H.

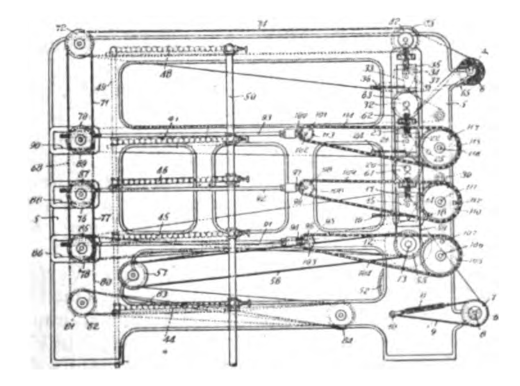
Britisches Patent Nr. 16606 v. J. 1911. Société A. Olier & Cie. in Clermont-Ferrand. Walze für Maschinen zum Verarbeiten von Kautschuk, Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. Der Walzenkörper 1, der mit den Zapfen 2, 3 aus einem Stück besteht, ist mit einer in Schraubenwindungen verlaufenden Nut 4 versehen, deren Enden mit dem Walzenhohlraum 5 durch



Bohrungen 6 und 7 in Verbindung stehen. Auf den Walzenkörper ist ein dünnwandiger Mantel 8 aufgeschoben und mittels Schrauben 9 befestigt. Dampf, Kühlwasser usw. wird durch Rohr 10 in die Walze geleitet, strömt sodann durch die Nut 4 und durch den Zapfen 2 zur Walze wieder heraus. Infolge des dünnen Mantels 8 findet eine gute und schnelle Uebertragung der Temperatur des Kühl- oder Heizmittels auf das verarbeitete Material statt. H.

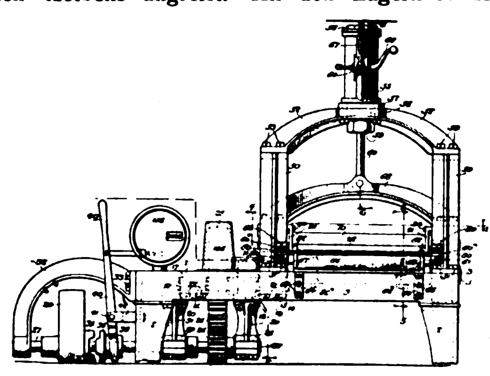
Britisches Patent Nr. 27361/1911. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung kautschukähnlicher Substanzen. Butadien oder seine Substitutionsprodukte (substituiert durch Kohlenwasserstoffreste) werden in Gegenwart von natürlichem oder synthetischem Kautschuk eventuell in Gegenwart von die Polymerisation fördernden Mitteln polymerisiert. Z. B. man läßt eine Mischung von 100 Teilen von aus Butadien durch Einwirkung von Natrium gewonnenem Kautschuk im Gemisch mit 100 Teilen verflüssigten Erythrens stehen. Nach einiger Zeit ist die Polymerisation vollständig erfolgt. K.

Amerikan. Patent Nr. 1023398. William Salisbury in Stoughton (Massachusetts). Streichmaschine. Im Maschinengestell sind mehrere Streichwalzen 12, 61, 63 mit Streichmessern 14, 21, 33 übereinander gelagert. Die Messer sind in der üblichen Weise gegen die Walzen einstellbar, legen sich gegen Stellschrauben 16, 24, 36 und können mittels der Griffe 18, 25, 37 umgelegt werden. Der zu streichende Stoff wird von Rolle 6 abgewickelt, gelangt nach Passieren der ersten Streichwalze 12 über



Führungswalzen 57, 84, 81, 85 und 30 zur zweiten Streichwalze 61, von dort über Walze 70 und eine der Walze 30 entsprechende zur dritten Streichwalze 63 und schließlich über Walzen 72 und 75 zur Aufwickelrolle 40. Um den Stoff nach jedem Aufstrich zu trocknen, sind Heizkörper 44, 45, 46, 47 und 48 vorgesehen, an denen der Stoff vorbeigeführt wird. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1024604. Samuel J. Sill in Buffalo (New-York). Maschine zum Wickeln von Schläuchen. In dem Maschinengestell sind zwei Walzen horizontal nebeneinander angeordnet und werden durch ein Zahnradvorgelege von der Welle 27 angetrieben. Genau in der Mitte über diesen Walzen ist eine dritte Walze 70 vorgesehen, deren Lager 69 in Ständern 50 verschiebbar sind und durch eine Traverse 68 miteinander verbunden werden, an welcher die Stange 60 eines im Luftzylinder 55 beweglichen Kolbens angreift. An den Lagern 69 sind Arme 91



drehbar befestigt, welche eine Rolle 92 tragen, die auf einem schrägen mit seitlichen Leisten 87 versehenen Tisch 86 ruht. Auf die horizontalen Walzen wird der aus einem Rohr bestehende Dorn gelegt, der mit einer Kautschukschicht, welche die Seele des Schlauches bildet, umgeben ist. Der Dorn wird durch Anschläge 82 genau in der richtigen Lage gehalten. Der die Einlagen ergebende Streifen mit Kautschuk überzogenen Gewebes wird zwischen den Leisten 87 auf dem Tisch 86 unter Rolle 92 hindurch zum Dorn geführt und auf diesen aufgelegt. Nun senkt man die Walze 70 auf den Dorn und setzt die Maschine in Gang. Der Einlegestoff wird sodann zwischen den drei Walzen um den Dorn gewickelt, wobei die Walze 70 den nötigen Druck ausübt. An das Ende der Einlage schließt sich eine Kautschukplatte an, welche die äußere Wand des Schlauches bildet. Ist auch diese aufgewickelt, dann wird Walze 70 und Rolle 92 angehoben und der Schlauch aus der Maschine entfernt. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 534. Hutköpfe für Frauenhüte aus künstlicher Seide. Zollsatz 1 Mk. für ein Stück. Die Proben stellen sich ihrer Form nach als Hutköpfe für Frauenhüte dar, die durch Zusammennähen bandartiger Geflechte aus Kunstseide (Litzen aus nachgeahmtem Roßhaar) hergestellt sind und zu ihrer Vorrichtung als gebrauchsfertige Frauenhüte nur noch einer geringfügigen Formveränderung und Ausrüstung bedürfen. Sie sind daher wie unausgerüstete (ungarnierte) Frauenhüte aus Gespinstwaren von Seide zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Hutköpfe" und Stichwort „Hüte" Ziffer 2a, sowie Allgemeine Anmerkung 4. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 639. Zellulosehaut mit und ohne Glyzerinzusatz. Zollsatz 100 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Zellulosehaut mit und ohne Glyzerinzusatz bezeichneten Warenproben stellen sich als dünne, papierähnliche, ungefärbte, glashelle oder gelb gefärbte durchsichtige Blätter dar. Die Blätter sollen in Stücken von 5 Meter Länge und 80 bis 85 Zentimeter Breite eingeführt werden und dazu dienen, Waren luftdicht zu verpacken. Nach dem Ergebnis der vorgenommenen Untersuchung ist die Ware zweifellos aus chemisch bereitetem Zellstoff hergestellt. Zur Erzielung einer gewissen Schmiegsamkeit soll ein Zusatz von Glyzerin erfolgt sein, der indessen nicht nachgewiesen ist. In kochendem Wasser und dergleichen Weingeist ändert sich die Beschaffenheit der Ware nicht, so daß sie zu dem angegebenen Zwecke sehr wohl geeignet erscheint. Sie kennzeichnet sich ihrer ganzen Beschaffenheit und ihrer Zusammensetzung nach als ein dem Zellhorn ähnliches Erzeugnis. Wegen des vorhandenen Glanzes ist sie als poliert anzusehen. Derartige Erzeugnisse sind nach der Tarifnummer 639 mit 100 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhorn" Ziffer 2. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 384. Zollbehandlung von Velodurin. Unter den Bezeichnungen Velodurin, Volutin oder auch vegetabilisches Klebemittel geht aus Holland ein rötlichbraunes, festes, in Wasser größtenteils lösliches Pulver von brenzlichem Geruch und schwach zusammenziehendem, etwas bitterlichem Geschmack ein, das zum Abdichten der Luftschläuche bei Fahrrädern und Kraftfahrzeugen



dient. Nach einem Gutachten der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle, dem der Reichskanzler (Reichsschatzamt) in Uebereinstimmung mit dem Königlich Preußischen Finanzminister beigetreten ist, kennzeichnet sich das Velodurin als ein aus den Abfallaugen der Sulfitzelluloseherstellung gewonnener fester Gerbstoffauszug der Tarifnummer 384, der dem Zollsatz von 28 Mk., vertragsmäßig 8 Mk. für einen Dpopelzentner unterliegt.

Tarifnummer 174. Kesselsteinlösungen. Zollsatz 18 Mk für einen Doppelzentner. Die als Kesselsteinlösungen bezeichneten Proben 1 und 2 sind schwarzbraune Flüssigkeiten. Probe 1 soll für die Lösung und Verhütung von Kesselsteinbildungen in Kühlelementen, Probe 2 für die Behandlung von solchen in Dampfkesseln dienen. Nach der chemischen Untersuchung besteht: Probe 1 aus 73,90 Prozent Wasser, 11,80 Prozent Mineralbestandteilen (darunter 7,32 Prozent kohlensaures Natrium), 14,20 Prozent organischen Bestandteilen; Probe 2 aus 85,55 Prozent Wasser, 7,37 Prozent Mineralbestandteilen (darunter 5,93 Prozent kohlensaures Natrium), 7,08 Prozent organischen Bestandteilen. Die organischen Bestandteile beider Proben bestehen aus unreiner Stärke in Lösung. Nach dem Gutachten des Amtschemikers sind beide Warensorten als mit Sodalösung versetzter flüssiger Stärkekleister anzusehen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kesselsteingegenmittel" Absatz 2 und Stichwort „Stärkekleister." Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 343. Asphaltkitt. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine zähflüssige, tiefschwarze, nach Benzin riechende, nach Angabe des Fragestellers zum Verkleben von Dachpappen bestimmte Masse, woraus bei der chemischen Untersuchung neben 0,1 Prozent Asche durch fraktionierte Destillation sich absondern ließen: 1. bei 122 bis 170° C. ein Destillat vom Charakter des Benzins, Dichte 0,789, 13 Prozent, 2. bei 240 bis 325° C. ein größtenteils aus Zersetzungsprodukten von Mineralöl bestehendes sogenanntes Crak-Destillat, Dichte 0,862, 33 Prozent, 3. ein nicht fester, fast salbenartiger Rückstand, 54 Prozent. Hiernach handelt es sich um eine asphaltartige Masse (nämlich um den aus den zu 2 und 3 genannten Warenteilen zusammengesetzten Mineralölrückstand), welche in dem zu 1 aufgeführten benzinartigen Mineralöle, soweit möglich, aufgelöst ist. Eine derartige Ware ist als Asphaltlack zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack." Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 343. Klebemasse (Zement). Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Eine dickflüssige, tiefschwarze, stark nach Teer riechende Masse, die angeblich lediglich zum Zusammenkleben von Dachpappen dienen soll, indessen, in dünner Schicht auf Metall oder dergleichen aufgetragen, nach dem Trocknen einen gleichmäßigen und glatten Ueberzug ergibt. Nach dem Ausfall der chemischen Untersuchung, wobei durch Destillation bei 150 bis 180° C. 25 Prozent Teeröle und ein noch weicher Rückstand erhalten wurde, liegt eine Auflösung von Teerrückständen in Teerölen vor. Hiernach ist die Ware als lackartiges Erzeugnis aus Steinkohlenteer zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Asphaltlack" und Anmerkung dazu. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 410. Gewebter Spitzenstoff teilweise aus Kunstseide in Verbindung mit Metallfäden. Zollsatz einschließlich des Zollzuschlages 880 Mk., vertragsmäßig 840 Mk. für einen Doppelzentner. Die als gemusterter baumwollener Stoff in Verbindung mit Metallgespinst bezeichnete Ware ist ein auf der Levers-Bobbinnetmaschine hergestelltes undichtes gemustertes Fadengebilde, bei dem die Muster durch den Wechsel von Dichte, Form und Stellung der erkennbaren Zellen hergestellt sind. Die Fäden bestehen teils in farbiger Kunstseide, teils aus Metallgespinst mit einem Kern aus Baumwolle und teils aus schwarz gefärbten Baumwollgarnen, die mit Metallfäden unvollständig übersponnen sind. Die Ware ist wegen ihrer reichen und zierlichen Musterung nicht als gemusterter Tüll, sondern als gewebter Spitzenstoff teilweise aus Seide nach der Tarifnummer 410 mit 800 Mk. für einen Doppelzentner und wegen der Verbindung mit Metallfäden mit dem Zollzuschlage von 10 Prozent, vertragsmäßig 5 Prozent zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Spitzenstoffe" Ziffer 1a und Allgemeine Anmerkung 3 zu Ziffer 1. Die Ware soll als Besatz für Kleider usw. Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 130. Zollbehandlung von ungenießbaren Fettgemischen der Tarifnummern 205 und 207. Nach der gegenwärtigen Fassung der Anmerkungen 2 und 6 zum Stichwort „Felle" des Warenverzeichnisses zum Zolltarife sind Fettgemische der Tarifnummern 205 und 207 von der Vergällung ausgeschlossen und, sofern sie ungenießbar sind, als Schmiermittel nach der Tarifnummer 260 zum Satze von 12 Mk., vertragsmäßig 7,50 Mk. für einen Doppelzentner Rohgewicht zu verzollen. Aus den Kreisen der Lichte- und Seifenfabrikanten ist mehrfach der Wunsch ausgesprochen worden, daß die nach ihren Bestandteilen zu den Fettgemischen der beiden genannten Tarifnummern gehörigen, aber zum Genuß zweifellos nicht geeigneten Gemische von Küchenabfallfetten der Seeschiffe (sogenanntes Schiffssparfett), Gemische von Abdeckerfetten und dergleichen völlig verdorbene, zweifellos ungenießbare Gemische von tierischen Fetten bei der Verwendung zur Herstellung von Seife oder Lichten von der Zollbehandlung als Schmiermittel ausgeschlossen und zum Zollsatze von 2 Mk. für einen Doppelzentner abgelassen werden. Nach den angestellten Erörterungen erscheint dieser Wunsch wirtschaftlich begründet. Daher ist für vertretbar zu erachten, Fettgemische der bezeichneten Art — wegen ihrer Bestandteile wird auf die Anmerkung zum Stichwort „Kunstspeisefett" des Warenverzeichnisses Bezug genommen — den in der Tarifnummer 130 mit dem Zollsatz von 2 Mk. für einen Doppelzentner namentlich aufgeführten Abfallfetten in der Zollbehandlung gleichzustellen. Die Vergällung dieser Fettgemische wäre wegen ihrer Ungenießbarkeit überflüssig. Sie würde aber auch die mißbräuchliche Verwendung als Schmiermittel nicht verhüten können. Die Anwendung des Zollsatzes von 2 Mk. wird somit nur von der Ueberwachung der Verwendung zur Herstellung von Seife oder Lichten abhängig zu machen sein. Wenn die Lichte- oder Seifenfabrikanten die Fettgemische unmittelbar aus dem Ausland oder aus verschlossenen Zollagern beziehen, dürften besondere Maßnahmen (Erteilung von Erlaubnisscheinen, Buchführung usw.) nicht erforderlich sein; vielmehr wird in solchen Fällen die amtliche Ueberwachung der Verwendung im Betrieb ohne weiteres durch die Abfertigungsbeamten vorgenommen werden können. Abgesehen von diesen Fällen, namentlich bei der Einführung der Fettgemische für Händler, wird die Abfertigung zum Zollsatze von 2 Mk. für den Doppelzentner aber nur auf Erlaubnisschein zuzulassen und dabei im allgemeinen folgendes Verfahren einzuschlagen sein. Die Einfuhrmenge ist auf den Bedarf des Verbrauchers zu beschränken, und die bezogenen Mengen sind auf dem Erlaubnisschein jedesmal abzuschreiben. Den Händlern ist die Verpflichtung aufzuerlegen, die Fettgemische nur an Besitzer von Erlaubnisscheinen abzugeben und über Zugang und Abgang buchmäßige Anschreibungen zu führen. Die Betriebe haben über Zugang und Abgang ebenfalls Anschreibungen zu führen, auch jede Verwendung der auf Erlaubnisschein bezogenen Fettgemische rechtzeitig vorher der zuständigen Zollstelle anzuzeigen, damit diese die Aufsichtsbeamten behufs Ausführung der Ueberwachung der Verwendung benachrichtigen kann. Eine entsprechende Aenderung und Ergänzung des Warenverzeichnisses und der Anleitung für die Zollabfertigung wird beim Bundesrat angeregt werden. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben ersucht, die Zollbehörden ihrer Verwaltungsgebiete schon jetzt nach Vorstehendem anzuweisen. Die Preußischen Zollbehörden hatten bereits entsprechende Anweisung erhalten.

Tarifnummer 343. Zollbehandlung von Dickterpentin Nach den von der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle vorgenommenen Feststellungen ist anzunehmen, daß zur Zeit reiner Terpentin der Tarifnummer 97, das natürliche Weichharz, im Handel überhaupt nicht mehr vorkommt, weil er an Ort und Stelle zur Gewinnung von Terpentinöl verarbeitet wird. Die unter der Bezeichnung Dickterpentin eingehende Ware von zähflüssiger Beschaffenheit, die äußerlich große Aehnlichkeit mit echtem Terpentin hat, besteht regelmäßig aus dem Rückstand der Terpentinölgewinnung, dem Harzöl zugesetzt ist. Durch den Zusatz von Harzöl stellt sich der Dickterpentin aber zolltarifarisch als eine Auflösung von Harz in Harzöl dar, die gemäß Tarifnummer 343 einem Zollsatz von 25 Mk. für einen Doppelzentner unterliegt. Bei der Abfertigung von Dickterpentin, der als reiner Terpentin deklariert wird, empfiehlt es sich unter diesen Umständen stets, durch eine chemische Untersuchung feststellen zu lassen, ob die Ware Harzöl enthält. Ist letzteres der Fall, so ist anzunehmen, daß das Harzöl absichtlich zur Auflösung des Rückstandes zugesetzt ist, so daß die Verzollung nach der Tarifnummer 343 zu erfolgen hat. Der Reichskanzler (Reichsschatzamt) hat die Bundesregierungen mit eigener Zollverwaltung durch Rundschreiben ersucht, die Zollstellen ihrer Verwaltungsgebiete hiernach mit Anweisung zu versehen. In dem Gutachten der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle, welches dem vorstehend besprochenen Rundschreiben zugrunde gelegen hat, ist noch besonders darauf hingewiesen worden, daß der Rückstand der Terpentinölgewinnung selbst ohne Zusatz von Harzöl fest ist und nach der Tarifnummer 97 zollfrei bleibt. J. B.

Technische Notizen.

Fällbad für Viskose. Nach einem Verfahren der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld verwendet man bei der Herstellung von Kunstseide, Films etc. aus Viskose Fällbäder, welche unter Umständen direkt Zellulose fällen und denen außer Glukose oder ähnlich wirkenden Stoffen eine geringe Menge eines Zinksalzes zugesetzt oder in denen eine geringe Menge eines Zinksalzes gebildet worden ist. — Die Zusammensetzung solcher Fällbäder ist in Beispielen a (b) wie folgt gegeben:

Schwefelsäure	8,5 (8) Teile	Natriumsulfat	12 (12) Teile
Glykose	9 (10) „	Zinksulfat	1 (1) „
Ammonsulfat	4 (0) „	Wasser	65,5 (65) „

Die Benutzung des Zinksalzes im Fällbade führt zu einem Produkt, welches weniger herausstehende abgerissene Fadenenden enthält und in nassem Zustande etwas fester ist als ein Produkt ohne Zusatz von Zinksalz. (Deutsche Patentanmeldung V 10332 vom 15. IX. 11.)

Reinigen von Roh-Butadien. Nach einem Verfahren der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich wird das — aus natürlichen Ausgangsmaterialien stammende — Roh-Butadien in eine zur Polymerisierung geeignete Form gebracht, indem man nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs das anwesende Zyklopentadien durch Erhitzen in ein höher siedendes Polymeres



überführt, die Kohlenwasserstoffe vom Charakter des Azetylens mit Hilfe ihrer Natriumverbindungen entfernt und das Butadien durch Fraktionieren auf den gewünschten Reinheitsgrad bringt. (Deutsche Patentanmeldung G. 35767 vom 28. XII. 1911.)

Hartzelluloid mit geringem Kampfergehalt. Nach einem Verfahren der Düsseldorfer Zelluloidfabrik G. m. b. H. in Lank a. Rh. stellt man Hartzelluloid in der Weise her, daß man einer Zelluloidmasse von normalem Kampfergehalt feinst verteilte Nitrozellulose unter Zuhilfenahme von Alkohol o. dgl. mechanisch einverleibt. Es gelingt so, eine gleichmäßige Zelluloidmasse zu erhalten, in welcher der Kampfergehalt von etwa 25% bis auf etwa 8% herabgesetzt ist. Ein derartiges Erzeugnis ist nach seiner Fertigstellung ungleich härter als ein Zelluloid mit normalem Kampfergehalt und kann z. B. zur Herstellung von Kämmen und Messergriffen vorteilhaft Verwendung finden. (Deutsche Patentanmeldung D. 25590 vom 20. VI. 12).

Gefärbte Zellulose-Fettsäureester. Nach einem Verfahren von Benno Borzykowski kann man wasch- und lichtecht gefärbte Zellulose-Ester in einem einzigen Vorgang herstellen, indem der Farbstoff in dem Acylierungsgemisch selber oder in einem Teil (z. B. der Essigsäure) aufgelöst wird, worauf die Zellulose, Hydro- oder Oxyzellulose in dieser Farbstofflösung unter Erwärmen gelöst wird. Beim Einspritzen einer so gefärbten Lösung der Formyl-, Azetyl-, Propionylzellulose usw. in die üblichen Fällungsmittel (wie Wasser, Benzol, Alkohol usw.) entstehen lebhaft und klar gefärbte Gebilde in der gewünschten Form als Garn, Film usw., die in das Fällbad nicht bluten, beim weiteren Behandeln den Farbstoff nicht abgeben und dieselbe Festigkeit wie ungefärbt besitzen. In Chloroform, Azeton, Dichloräthylen gehen die gefärbten Zelluloseprodukte klar in Lösung und lassen sich ohne Aenderung des Farbtons weiter verarbeiten. Als Farbstoffe sind in den Beispielen Bismarckbraun, Metanilgelb, Chrysophenin G, lichtechte Scharlachmarken, substantives Schwarz aufgeführt. (Deutsche Patentanmeldung B 63482 vom 13. VI. 12).

Darstellung von α-γ-Butadien, bzw. Derivaten. Nach einem Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik werden hydrierte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, welche mindestens eine Doppelbindung enthalten (bzw. solche Substanzen, welche in diese Kohlenwasserstoffe übergeführt werden können, nach ihrer Ueberführung in diese) oder Zyklopentene für sich oder in Mischung mit indifferenten Gasen bei gewöhnlichem, besser bei vermindertem Druck auf höhere Temperaturen erhitzt. Zweckmäßig wird dafür gesorgt, daß das gebildete Butadien (bzw. seine Homologen) nicht allzu lange den hohen Temperaturen ausgesetzt werden. (Deutsche Patentanmeldung B 63216 vom 22. V. 1911.)

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

29b. B. 61335. Verfahren zur Verwertung der Abfallstoffe bei der Gewinnung von Hanffasern aus den Blättern der Agaven und ähnlicher Pflanzen. — Hubert J. Boeken, Köln a. Rh. — 27. XII. 10.

29b. P. 25252. Verfahren zur Herstellung eines Fadengewirrs mittels Zellulose-Xanthats. — Augustin Pellerin, Neuilly (Seine). — 4. VII. 10.

29b. V. 9635. Verfahren zur kontinuierlichen oder nur beschränkt unterbrochenen Herstellung von Zellulosefäden. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges., Elberfeld. — 20. X. 10.

39b. F. 34108. Verfahren zur Herstellung von Butadienkautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. 12. III. 12.

39b. F. 34109. Verfahren zur Darstellung eines als Kautschukersatz verwendbaren Materials. — Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 14. III. 12.

8k. L. 33278. Verfahren zum Appretieren, Füllen, Beschweren oder Schlichten von Geweben bezw. Gespinsten mit Viskose für sich oder im Gemisch mit anderen Appretur- bezw. Schlichtmitteln, oder mit weichmachenden Mitteln oder Füllstoffen oder Pigmenten oder Farbstoffen für sich oder im Gemisch untereinander. Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 31. X. 11.

29a. D. 26553. Hilfsverteiler bezw. Düsenträger für Maschinen zum Spinnen künstlicher Seide aus Kollodium. Maurice Denis, Mons, Belgien. — 22. II. 12.

39b. B. 63263. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen. — Samuel Blok, Den Haag, und Salomon Benima, Amsterdam. — 27. V. 11.

39b. St. 16842. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen. — Hans Stein, Düsseldorf. — 29. XI. 11.

21g. S. 35451. Verfahren zur Neutralisierung der sich in Faserstoffen bei deren Herstelluug oder Bearbeitung ansammelnden elektrischen Entladungen. — Siemens & Halske. Akt.-Ges., Berlin. — 16. I. 12.

22h. C. 22021. Verfahren zur Herstellung von klarlöslichem Schellack. — Chemische Fabrik Dessau, G. m. b. H., Dessau. — 8. VI. 12.

22g. P. 28959. Wasserdichte Folie. — Gottfried Plüß, Oftringen, Schweiz. — 5. VI. 12.

39b. B. 66017. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 26. I. 12.

39b. K. 48996. Verfahren zur Darstellung nicht brüchig werdender, geformter Massen, Films, Tülle u. dgl. aus Azetylzellulose. — Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. — 12. IX. 11.

39b. St. 16605. Verfahren zur Darstellung von unlöslichen und unschmelzbaren Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Stockhausen-Kautschukwerke G. m. b. H., Krefeld. — 5 IX. 11.

29b. C. 21638. Verfahren zur Wiedergewinnung in der Luft enthaltener Alkohol- und Aetherdämpfe. — Theodor Chandelon in Fraipont (Belg.) — 21. II. 12.

39b. D. 25533. Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher, zur Verarbeitung auf Films besonders geeigneter Massen. — Henry Danzer in Paris. — 20. VII. 11.

39b. P. 27980. Verfahren zur Herstellung luftbeständiger, geruchloser Massen aus Phenolen und Formaldehyd im regelmäßigen Betriebe. — Dr. Fritz Pollak in Berlin. — 6. XII. 11.

Erteilungen:

29b. 251244. Verfahren zur Herstellung haltbarer Spinnlösungen für Kunstfäden u. dgl. — E. de Haën, Chemische Fabrik „List", Seelze b. Hannover. — 24. VI. 11.

39a. 251260. Zentrifuge zur Abscheidung von Kautschuk aus kautschukhaltigen Flüssigkeiten. — Empire Cream Separator Co., Blomfield, New Jersey, V. St. A. 1. VI. 10.

39a. 251262. Leistenartiger Fassondrehstahl von rechteckigem Querschnitt zum Drehen von Knöpfen. — Union Spezial-Maschinenfabrik G. m. b. H., Stuttgart. — 7. V. 11.

39a. 251613. Verfahren zur Herstellung von marmoriertem Kunstgummi aus Faktice. — Dr. Alexander & Posnansky, Chemische Fabrik, Köpenick b. Berlin. — 25. X. 11.

39a. 251728. Vorrichtung zum Räuchern von Kautschukmilch. — Robert Derry, Singapore. — 30. III. 11.

39b. 251259. Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Kasein bezw. einem Gemisch dieser Stoffe. — Leon Louis Théodore Labbé, Asmières, Seine. — 28. V. 11.

39b. 251370. Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. — Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 3. III. 11.

39b. 251371. Verfahren zur Herstellung faktisähnlicher Produkte. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M. — 7. VIII. 10.

39b. 251372. Verfahren zur Herstellung fast geruchloser zelluloidähnlicher Massen. — Celluloid Company, New York. — 7. VI. 10.

38h. 251258. Verfahren zum Konservieren und zur Steigerung der mechanischen Festigkeit von Holz und Zellulose als Hauptbestandteil enthaltenden Materialien. — Albert Louis Camille Nodon, Bordeaux. — 30. III. 12.

12d. 252371. Vorrichtung zum Abscheiden von festen Stoffen, z. B. Zellstoff, aus einer in einem geschlossenen Gefäß unter Druck befindlichen Flüssigkeit, z. B. Zellstoffkochlauge mittels einer mit dem geschlossenen Gefäß in Verbindung stehenden Filtervorrichtung, aus der die in ihr von der Flüssigkeit getrennten festen Stoffe ununterbrochen entfernt werden. — Alvar Müntzing, Stockholm. — 9. VI. 11.

22h. 252139. Verfahren zur Erzeugung schnell trocknender Massen, welche sich zur Herstellung schützender und isolierender Ueberzüge und Imprägnierungen eignen. — Kaspar Winkler, Zürich. — 28. VIII. 10.

Gebrauchsmuster.

39a. 522971. Vorrichtung zum Vulkanisieren bestimmter Stellen von Gummigegenständen. — Continental-Caoutchouc- & Gutta-Percha-Compagnie, Hannover. — 24. XII. 10.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



Sachverständige, technische Beiräte, Untersuchungs-Laboratorien für Gummi und Kautschuk.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Oktober 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ▫ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 20

Ueber die Bestimmung der Mineralstoffe (Füllstoffe) in Kautschukwaren.

Vom K. Ober-Stabsapotheker Utz, Vorstand der chemischen Abteilung der hygienisch-chemischen Untersuchungs-Station des I. Armee-Korps, München.

Im Nachstehenden beabsichtige ich eine Zusammenstellung der bisher bekannten Verfahren zur Bestimmung der Mineralstoffe (Füllstoffe) in Kautschukwaren zu bringen — so weit mir die einschlägige Literatur zur Verfügung steht — nebst verschiedenen eigenen Versuchen für die Ermittlung und quantitative Bestimmung.

Nach F. Frank und E. Marckwald (Chemisch-technische Untersuchungsmethoden von Lunge und Berl, III. Bd. S. 846) gibt es kaum eine Verbindung der anorganischen und organischen Chemie, die nicht auf ihre Brauchbarkeit für die Zwecke der Kautschukfabrikation geprüft worden wäre. Die wichtigsten derartigen Mittel sind:

A. Anorganische Füll- und Befestigungsstoffe:

Aluminium
Eisen
Zink
Messing
Bleioxyd
Mennige
Bleiweiß
Schwefelblei
Bleisulfat
Bleichromat (Chromgelb)
Zinkoxyd
Schwefelzink
Schwerspat
Lithopone
Goldschwefel
Kermes
Zinnober
Eisenoxyde
Cadmiumsulfid
Aetzkalk
Kreide
Schwefelkalzium
Gips, wasserfrei
Gips, wasserhaltig
Magnesia
Magnesiumkarbonat
Magnesium-Aluminiumsilikate (Infusorienerde, Kieselgur, Talite, Atmido, Floridaerde, Meerschaum, Asbest, Talkum)
Ultramarin
Ton (verschieden gefärbt)
Glimmer
Glas
Bimssteinpulver
Anorganische Farbstoffe verschiedenster Komposition.

B. Organische Füllstoffe.

Faktis, weiß
Faktis, braun
Fette Oele
Lanolin
Kolophonium
Weich- und Hartharze
Weichpech (Teer)
Hartpech
Retortenkarbon (Graphit)
Kautschukharze
Harzöle
Vaselin
Ceresin
Paraffin
Erdige Braunkohle
Altgummi
Mineralöle
Wachs
Asphalt (Bitumen)
Mineralrubber (Säureteere und Naturprodukte)
Regenerierter Gummi
Harzpech
Braunkohlen, Petrolpech
Kien- und Lampenruß
Stärke
Dextrin
Kartoffelmehl
Faserstoffe (Zellulose)
Viskose
Organische Farbstoffe.

L. de Koningh (Nederlandsche Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxikol. 1898, 10, 145; d. Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrgs.- u. Genußmittel 1908, I, 726) gibt zur Bestimmung der Mineralbestandteile in Gummiwaren an Stelle des sonst üblichen Verfahrens durch Veraschen der zu untersuchenden Probe folgendes Verfahren an: 5 g der feinst zerteilten Probe werden in einem bedeckten Becherglase mit 50 ccm rauchender Salzsäure behandelt, und nach einstündigem Einweichen wird das ganze eine weitere Stunde auf 70° erwärmt. Sodann werden 50 ccm Wasser hinzugesetzt, das Unlösliche wird auf einem Filter gesammelt. Das Waschen mit siedendem Wasser nimmt einige Zeit in Anspruch, da die Säure den Gummi ungeheuer aufquillt; nachdem jedoch ein Liter Wasser angewendet worden ist, sind die Waschwässer im allgemeinen frei von Säure. Der Rückstand wird nun vorsichtig von dem Filter in eine gewogene Porzellanschale gebracht, was sich praktisch leicht ausführen läßt. Nach dem Trocknen auf dem offenen Wasserbade wird die Schale im Luftbade drei Stunden lang auf 105° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Schale gewogen, und das Resultat ist Gummi weniger den größeren Teil seiner löslichen Asche. Der Rest der Asche wird dann durch Glühen gefunden. Einige von de Koningh untersuchte Proben, welche beim einfachen Glühen etwa 50 % Asche lieferten, gaben nur 10 % nach der Säurebehandlung, und die Asche erwies sich als hauptsächlich aus Baryumsulfat bestehend. Wenn man zwischen Schwerspat und Silikaten zu unterscheiden wünscht, benützt de Koningh immer noch ein von ihm vor mehreren Jahren angegebenes Verfahren, welches darauf beruht, daß Baryumsulfat in heißer Schwefelsäure löslich ist und durch Zusatz von Wasser wieder vollständig ausgefällt werden kann. Das saure Filtrat kann, falls erforderlich, weiterer Untersuchung unterworfen werden.



C. O. Weber (Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 313; d. Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrungs- und Genußm. 1900, III, 317) gibt nachstehendes Verfahren an: Man kocht mit Chloroform und Nitrobenzol am Rückflußkühler etwa 1 Stunde lang und zwar verwendet man ein Gemisch aus 3 ccm Chloroform und 50 ccm Nitrobenzol auf 3 g Gummi. Nach dem Erkalten setzt man 100 ccm Aether hinzu, filtriert, wäscht auf dem Filter mit Benzin und Aether aus, trocknet und wägt den unlöslichen Rückstand.

Grimshaw (Cem.-Zeitg. 1903, 436) empfiehlt folgenden Gang: Die zu untersuchende Gummiware wird im Soxhlet-Apparate mit kochendem Azeton ausgezogen, wodurch fette Oele, Kohlenwasserstoffe, Harze und freier Schwefel entfernt werden. Der Rückstand wird mit alkoholischer Natronlauge behandelt, wodurch die vulkanisierten und oxydierten Oele und der mit diesen verbundene Schwefel und Chlor gelöst werden. Darauf wird durch eine Behandlung mit kaltem Nitrobenzol der Teer und Asphalt in Lösung gebracht und schließlich durch Extraktion mit heißem Nitrobenzol und Chloroform der Kautschuk zugleich mit dem Vulkanisationsschwefel gelöst. Der Rückstand enthält dann mineralische Bestandteile und überschüssigen Schwefel.

F. W. Hinrichsen und W. Manasse (Chem.-Zeitg. 1909, Nr. 81) haben nachstehendes Verfahren zur Ermittlung der Füllstoffe in Gummiwaren als brauchbar befunden: 1 g des fein geschnittenen Materiales wird in einem mit Luftkühler versehenen gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen von 100 ccm Inhalt mit 25 ccm Petroleum (von 230 bis 260° übergehende Anteile) im Paraffinbade so lange zum Sieden erhitzt, bis aller Kautschuk gelöst ist. Nach dem Erkalten wird der Kolben mit Benzol aufgefüllt und über Nacht zum Absetzen des Niederschlages beiseite gestellt. Die überstehende Flüssigkeit wird sodann auf einem mit doppeltem Filtrierscheibchen versehenen gewogenen Gooch-Tiegel abdekantiert, Kölbcheninhalt und Rückstand auf dem Gooch-Tiegel wiederholt mit heißem Benzol, Petroläther, endlich mit Alkohol und Aether gewaschen. Tiegel und Kölbchen werden alsdann bei 105° C. getrocknet und gewogen. Man kann die Trennung der Füllstoffe von der Kautschuklösung durch Zentrifugieren erheblich beschleunigen. Man braucht dann nur die überstehende Lösung nach dem Zentrifugieren abzudekantieren, den Rückstand wiederholt mit heißem Benzol usw. zur Entfernung der letzten Reste des Kautschuks aufzukochen und von neuem zu zentrifugieren. Die Füllstoffe bleiben im Kölbchen zurück und werden darin gewogen. — Bei Kautschuksorten, die sehr schwer durch Petroleum angegriffen werden, empfiehlt sich die Anwendung eines höher siedenden Lösungsmittels, z. B. Paraffinöl. In vielen Fällen kann man auch ein niedriger siedendes Lösungsmittel benutzen, um Verkohlungserscheinungen, wie man sie bei Verwendung von Petroleum hier und da beobachtet, auszuschalten. Als besonders brauchbar hat sich nach den Versuchen der beiden Autoren Kampheröl (Siedepunkt etwa 174° C.) erwiesen, mit dem man in der Regel helle, leicht absetzende Lösungen erhält.

J. Rothe (D. Gummi-Zeitg. XII, 1907/8, 52) läßt zur quantitativen Bestimmung von Mineralstoffen in Kautschukartikeln in folgender Weise vorgehen: Man erhitzt die gröblich zerkleinerte Probe im Rundkolben aus Jena-Glas mit 10 bis höchstens 15 ccm rauchender Salpetersäure und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure (Vorsicht! Explosionsartige Erscheinungen) auf je 1 g abgewogene Probe auf dem Sandbade 1—2 Stunden lang so hoch, daß eine fortwährende lebhafte Gasentwicklung (hauptsächlich Stickstoffdioxyd) stattfindet und steigert schließlich die Hitze über freier Flamme, bis die Salpetersäure völlig verdampft ist und sich reichliche Schwefelsäuredämpfe entwickeln. Nach dem Erkalten fügt man zur dunklen Schwefelsäure nochmals 5—10 ccm rauchende Salpetersäure und erhitzt auf dem Sandbade bei schwachem Kochen, bis die Flüssigkeit hell geworden ist (etwa 1/4 bis 1/2 Stunde). Wird der Kolben nun über freier Flamme bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzt und färbt sich diese nicht wieder dunkel, so sind die organischen Stoffe völlig zersetzt; tritt noch Dunkelfärbung ein, so erhitzt man nochmals mit 5 ccm rauchender Salpetersäure, bis die Schwefelsäure hell bleibt. Man kann nun die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure abrauchen. Zur Entfernung von Resten von Stickoxyden wird der Rückstand mit Wasser verdünnt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die von den organischen Stoffen befreite Probe wird nun entsprechend weiter behandelt.

Frank und Marckwald (Gummi-Zeitg. 1908, XXII, 134) haben folgendes Verfahren zur direkten Bestimmung der Mineralbestandteile und Füllstoffe (mit Ausnahme der in Azeton löslichen und des Faktis) angegeben: Die zu untersuchende, in üblicher Weise zerkleinerte Probe wird mit Azeton quantitativ extrahiert. Vom ungelösten Rückstand wird je 1 g mit 30 ccm Xylol in den für diesen Zweck besonders konstruierten weiten, starken Reagensgläsern mit eingeschliffenen Glasstopfen übergossen. Diese werden dann in einem Gestell, und zwar gleichzeitig 4 bis 6 Proben, in einen Autoklaven eingesetzt, der vorher mit einer genügenden Menge Xylol als Heizflüssigkeit beschickt ist. Die Menge Xylol muß ausreichend sein, um jegliche Ueberhitzung des Apparates zu vermeiden. Dann wird geschlossen und nun langsam in etwa einer Stunde auf 15 Atm. angeheizt. Der Druck zwischen 15 und 18 Atm. muß während 3 bis 4 Stunden gleichmäßig erhalten werden. Drei Stunden Reaktionsdauer genügen im allgemeinen. Man läßt dann abkühlen und öffnet den Autoklaven. Hat sich das Reaktionsprodukt klar in Bodensatz und Lösung getrennt, so wird nur mit dem gleichen Volumen Aether aufgefüllt und etwas umgerührt; ist dies aber nicht der Fall, so werden zunächst 1 bis 3 ccm absoluter Alkohol hinzugesetzt, wobei noch geringe Kautschukteilchen ausfallen und die Suspensionen zu Boden reißen. Hiernach wird mit Aether aufgefüllt. Die Mischung bleibt über Nacht stehen. Der ungelöste Rückstand wird sodann auf einem gewogenen Filter (Nr. 400 Dreverhoff, Dresden) gesammelt, mit Aether nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Die etwaige Alkoholfällung wird durch Aether wieder vollkommen gelöst. Der gut ausgewaschene Filterrückstand ist meist ein trockenes, staubiges Pulver von grauer, schwarzer oder mehr oder weniger weißer Farbe, das die mineralischen Bestandteile, Kohlenstoff und andere mechanische Zusätze enthält. Die weitere Untersuchung erfolgt dann nach den sonst üblichen und allgemein bekannten Verfahren; von der weiteren Aufführung der Arbeitsweise kann daher hier abgesehen werden.

Nach J. Marcusson und F. W. Hinrichsen (Chem.-Zeitg. 1910, Nr. 94) sind die beiden vorstehend aufgeführten Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar, wenn in den Füllstoffen leicht zersetzliche Sulfide, z. B. Goldschwefel in roten Kautschukwaren oder leicht Kohlensäure abgebende Karbonate, wie Magnesiumkarbonat usw., enthalten sind. Sie schlagen daher folgendes Verfahren vor: Zunächst wird der fein zerteilte Kautschuk mit Azeton erschöpfend ausgezogen, um freien Schwefel zu entfernen. Von dem so extrahierten Kautschuk wird 1 g mit 20—30 ccm Anisol oder Phenetol (fettaromatischen Aethern) in einem gewogenen Erlenmeyer-Kölbchen von 100—200 ccm Inhalt auf 90—120° erhitzt, bis aller Kautschuk in Lösung gegangen ist und der Goldschwefel nebst sonstigen Füllstoffen sich am Boden des Kölbchens als feines Pulver abgesetzt hat. Hierzu sind

in der Regel 1—2 Stunden, je nach der Art des zu untersuchenden Kautschuks, erforderlich. Nach erfolgter Lösung wird mit Benzin aufgefüllt und zentrifugiert. Die klare Lösung wird abgegossen, der Rückstand noch mehrfach mit Benzin, zuletzt mit Alkohol und Aether aufgerührt und wieder zentrifugiert. Schließlich wird der Kolben mit Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen.

In den vorstehend aufgeführten Verfahren wird eine ganze Reihe von Flüssigkeiten als **Kautschuklösungsmittel** angeführt. Es wurde von mir versucht, festzustellen, wie diese verschiedenen Lösungsmittel auf einzelne der vielfach gebrauchten Füllmittel einwirken. Die Untersuchungen wurden ohne Anwendung von Gummi in der Weise ausgeführt, daß eine genau gewogene Menge des betreffenden Füllmittels in einem Erlenmeyer-Kolben mit dem Lösungsmittel während der bei den einzelnen Verfahren vorgeschriebenen Zeit und auf die ebenfalls da angegebene Temperatur erhitzt wurde; sodann wurde mit dem vorgeschriebenen Verdünnungsmittel (Benzin) versetzt, durch einen gewogenen Neubauer-Tiegel abfiltriert, mit Benzin, Alkohol und Aether ausgewaschen, bei einer entsprechenden Temperatur getrocknet und gewogen. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Uebersicht aufgeführt. Zu allen Versuchen wurde jeweils 0,1 g der verschiedenen Füllmittel in Arbeit genommen.

Füllmittel	Lösungsmittel	Wiedergefunden g	Differenz +%	Differenz —%
Goldschwefel (ohne freien Schwefel)	Nitrobenzol	0,0995	—	0,5
	Phenetol	0,0910	—	9,0
	Kampferöl	0,1020	2,0	—
	Petroleum (230—250°)	0,0995	—	0,5
	Benzol	0,0925	—	7,5
	Xylol	0,0930	—	7,0
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0945	—	5,5
	Toluol	0,0950	—	5,0
	Terpentinöl	0,0975	—	2,5
	Kumol	0,0965	—	3,5
Goldschwefel (mit 20% freiem Schwefel)	Nitrobenzol	0,0845	—	15,5
	Petroleum	0,0855	—	14,5
	" (230—250°)	0,0855	—	14,5
	Benzol	0,0785	—	21,5
	Phenetol	0,0860	—	14,0
	Xylol	0,0845	—	15,5
	Toluol	0,0685	—	31,5
	Kumol	0,0785	—	21.5
	Terpentinöl	0,0920	—	8,0
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0620	—	38,0
	Paraffinöl	0,0880	—	22,0
Goldschwefel I aus dem Handel	Nitrobenzol	0,0580	—	42,0
II		0,0570	—	43,0
III	Phenetol	0,0588	—	41,2
III	Petroleum	0,0600	—	40.0
III	Benzol	0,0620	—	38,0
IV	Nitrobenzol	0,0530	—	47,0
IV	Phenetol	0,0530	—	47.0
IV	Benzol	0,0580	—	42,0
IV	Kampferöl	0,0505	—	49,5
IV	Petroleum (230—250°)	0,0540	—	46,0
Magnesiumkarbonat	Phenetol	0,0940	—	6,0
	Nitrobenzol	0,0945	—	5,5
	Benzol	0,0915	—	8,5
Magnesiumoxyd I	Nitrobenzol	0,0980	—	2,0
II	"	0,0985	—	1,5
	Petroleum	0,1080	8,0	—
	Kampferöl	0,1045	4,5	—
	Phenetol	0,0925	—	7,5
	Kumol	0,0965	—	3,5
	Terpentinöl	0,1005	0,5	—
Kermes	Nitrobenzol	0,0935	—	6,5
	Petroleum	0,0950	—	5,0
	Kampferöl	0,0955	—	4,5
	Phenetol	0,0940	—	6,0
	Terpentinöl	0,0945	—	5,5
Schwefelzink	Nitrobenzol	0,1000	—	—
	Petroleum	0,1035	3,5	—
	Kampferöl	0,0995	—	0,5
	Phenetol	0,1000	—	—
	Terpentinöl	0,1032	3,2	—
Amerikanisches Zinkweiß	Nitrobenzol	0,0995	—	0,5
	Petroleum	0,0995	—	0,5
	" (230—250°)	0,1000	—	—
	Phenetol	0,1015	1,5	—
	Benzol	0,0990	—	1,0
	Xylol	0,0995	—	0,5
	Kumol	0,0994	—	0,6
	Toluol	0,0995	—	0,5
	Terpentinöl	0,0995	—	0,5
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0990	—	1,0
	Paraffinöl	0,1000	—	—
Deutsches Zinkweiß	Nitrobenzol	0,0985	—	1,5
	Petroleum	0,0990	—	1,0
	" (230—250°)	0,1000	—	—
	Phenetol	0,1000	—	—
	Benzol	0,0995	—	0,5
	Xylol	0,1000	—	—
	Kumol	0,0998	—	0,2
	Toluol	0,0992	—	0,8
	Terpentinöl	0,0975	—	2,5
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0999	—	0,1
	Paraffinöl	0,1002	0,2	—
Zinkoxyd	Nitrobenzol	0,0990	—	1,0
Lithopone, 30% für Gummi	Nitrobenzol	0,0985	—	1,5
	Petroleum	0,1000	—	—
	" (230—250°)	0,1040	4,0	—
	Phenetol	0,0990	—	1,0
	Benzol	0,1010	1,0	—
	Xylol	0,1000	—	—
	Kumol	0,0995	—	0,5
	Toluol	0,1010	1,0	—
	Terpentinöl	0,1005	0,5	—
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0985	—	1,5
	Paraffinöl	0,1005	0,5	—
Atmido	Nitrobenzol	0,0950	—	5,0
	Petroleum	0,0940	—	6,0
	" (230—250°)	0,1025	2,5	—
	Phenetol	0,0985	—	1,5
	Benzol	0,0910	—	9,0
	Xylol	0,0935	—	6,5
	Kumol	0,0930	—	7,0
	Toluol	0,0945	—	5,5
	Terpentinöl	0,0955	—	4,5
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0925	—	7,5
	Paraffinöl	0,0950	—	5,0
Talite	Nitrobenzol	0,0982	—	1,8
	Petroleum	0,1015	1,5	—
	" (230—250°)	0,0995	—	0,5
	Phenetol	0,0978	—	2,2
	Benzol	0,0990	—	1,0
	Xylol	0,0975	—	2,5
	Kumol	0,1010	1,0	—
	Toluol	0,1020	2,0	—
	Terpentinöl	0,0990	—	1,0
	Tetrachlorkohlenstoff	0,0965	—	3,5
	Paraffinöl	0,0990	—	1,0
Aluminiumhydroxid	Nitrobenzol	0,0985	—	1,5
Eisenoxyd		0,0995	—	0,5
Kalziumkarbonat		0,0975	—	2.5
Magnesiumkarbonat	Kampferöl	0,0940	—	6,0
Zinnober	Nitrobenzol	0,0950	—	5,0
Mennige		0,0950	—	5,0
Massicot (Bleioxyd)		0,1020	2,0	—
Bleisulfat		0,0985	—	1,5
Bleichromat		0,1010	1,0	—
Bleiweiß		0,1000	—	—
Intensiv Black	Nitrobenzol	0,0990	—	1,0
	Petroleum	0,0988	—	1,2
	" (230—250°)	0,1032	3,2	—
	Phenetol	0,0988	—	1,2
	Benzol	0,0965	—	3,5
	Xylol	0,0965	—	3,5
	Kumol	0,0975	—	2,5
	Toluol	0,0985	—	1,5
	Terpentinöl	0,1015	1,5	—
	Tetrachlorkohlenstoff	0,1000	—	—
	Paraffinöl	0,1005	0,5	—
Amax	in fast allen Lösungsmitteln vollständig löslich			
Karminzinnober	Nitrobenzol	0,1000	—	—
	Petroleum	0,1000	—	—
	" (230—250°)	0,1026	2,6	—
	Phenetol	0,0997	—	0,3
	Benzol	0,0972	—	2,8



Füllmittel	Lösungsmittel	Wiedergefunden g	Differenz +%	Differenz −%
Karminzinnober	Xylol	0,0965	—	3,5
	Kumol	0,0990	—	1,0
	Toluol	0,0987	—	1,3
	Terpentinöl	0,0999	—	0,1
	Tetrachlorkohlenstoff	0,1000	—	—
	Paraffinöl	0,1012	1,2	—
Ultramarin	Nitrobenzol	0,1015	1,5	—
	Petroleum	0,0985	—	1,5
	Phenetol	0,1000	—	—
	Benzol	0,0997	—	0,3
	Kumol	0,0998	—	0,2
	Terpentinöl	0,0992	—	0,8
Venetianerrot	Nitrobenzol	0,1002	0,2	—
	Petroleum	0,1000	—	—
	Phenetol	0,0997	—	0,3
	Kumol	0,0995	—	0,5
	Terpentinöl	0,1022	2,2	—
Chromoxydgrün	Nitrobenzol	0,0950	—	5,0
	Petroleum	0,0970	—	3,0
	Phenetol	0,0994	—	0,6
	Kumol	0,0950	—	5,0
	Terpentinöl	0,1050	5,0	—
Gummiruß	Nitrobenzol	0,0972	—	2,8
	Petroleum (230—250°)	0,1010	1,0	—

(Schluß folgt.)

Die praktische Berechnung der Nitrierbäder.

Von L. Clément.[1])

Hinsichtlich ihrer chemischen Konstitution stellen die Nitrierungsprodukte der Zellulose keine Nitrokörper, sondern echte Ester der Salpetersäure dar. Den besten Beweis hierfür liefert ihre Verseifbarkeit durch Säuren und Basen resp. Wasserstoff- und Hydroxylionen. Die Erkenntnis, daß es sich bei der Nitrierung der Zellulose um eine Esterbildung handelt, ist für die Bildungstheorie dieser Ester von großer Wichtigkeit, da sie die Ableitung physikalisch-chemischer Gesetze und Folgerungen gestattet. Die Nitrierung erscheint demnach als eine durch gewisse Faktoren begrenzte Gleichgewichtsreaktion.

Wird Zellulose in das Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure gebracht, so erfolgt eine Fixierung von NO_2-Gruppen unter gleichzeitiger Bildung von Wasser; hierdurch sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, bis sie schließlich gleich Null wird. Damit ist der Gleichgewichtszustand erreicht und eine weitere Nitrierung findet nicht mehr statt. Dieses Gleichgewicht hängt nun von folgenden Faktoren ab:

1. Von der Menge des während des Reaktionsverlaufes gebildeten Wassers, das auf den entstandenen Ester eine verseifende Wirkung ausübt. Die Reaktion kommt dadurch zum Stillstand, bevor die Nitrierung beendet ist; die Wasserbildung begrenzt also das Gleichgewicht. M. Hoitsema erhielt bei der Nitrierung von Zellulose mit Salpetersäureanhydrit Nitrozellulose mit einem Stickstoffgehalt von 13,9%, da maximal nitrierte Zellulose 14,14% Stickstoff enthält.

2. Von den Wasserstoffionen der vorhandenen Säuren, besonders denjenigen, die von der elektrolytischen Dissoziation der Schwefelsäure herrühren, da Schwefelsäure auf die Ester der Salpetersäure verseifend wirkt. Eine praktische Verwendung dieser Tatsache stellt die Stickstoffbestimmung mittels des Lungeschen Nitrometers dar.

Demnach hängt der Nitrierungsgrad der Zellulose von der im Bade vorhandenen Wassermenge und von einem Koeffizienten ab, der den Gehalt des Bades an verseifenden Wasserstoffionen ausdrücken würde.

Für den Vorgang der Esterifizierung gilt nun folgende allgemeine Gleichung:

$$C_{Ester} : C_{Wasser} = K C_{Säure} : C_{Alkohol}$$

in welcher C die Konzentrationen der Agentien bedeutet. Die Menge des gebildeten Esters ist also um so geringer, je größer die Menge des vorhandenen Wassers ist. Bei großem Wassergehalt würde die Esterbildung demnach keine großen Fortschritte machen. Um zu zeigen, daß es sich bei der Nitrierung der Zellulose nur um Gleichgewichtszustände handelt, versuchten Berl und Klaye eine teilweise Denitrierung nitrierter Produkte in der Weise herbeizuführen, daß sie letztere in geeignete Bäder eintauchten. Tatsächlich ging die Nitrierung der Nitrozellulose soweit zurück, daß ihre Zusammensetzung derjenigen des angewendeten Bades entsprach.

Ein Nitrierbad enthält nun x % Schwefelsäure, y % Salpetersäure und z % Wasser. Durch die Nitrierung wird ihm Stickstoff entzogen, während sich sein Wassergehalt vergrößert. Die Zusammensetzung des Endsystems ist dann x % Schwefelsäure, y^1 % Salpetersäure und z^1 % Wasser neben Nitrozellulose von einem Stickstoffgehalt von n %. Wie in der Abhandlung „Theoretische Studie über Nitrierbäder"[1]) gezeigt worden ist, ist es leicht, die Mengen des gebildeten Wassers und des entzogenen Stickstoffs zu berechnen. Es sei hier nur die Zustandsgleichung gegeben, die aus allen in dieser Veröffentlichung aufgestellten Gleichungen abgeleitet worden war.

Indem man:
n = dem Nitrierungsgrade,
A = dem Gewicht der gebildeten Nitrozellulose,
B = „ „ des frischen Bades
(das Verhältnis $\frac{A}{B}$ wird Nitrationsmodul genannt)
$a = z^1 - z$ setzt, hat man:

$$z = \frac{140\,a - 4,5\,\frac{An}{B} - 180\,\frac{An}{B}}{4,5\,\frac{An}{B}}$$

Der Nitrierungsgrad n ist demnach von der Konzentration des Wassers z im frischen Bade und von der Konzentration der Zellulose $\frac{A}{B}$ abhängig. Er erscheint ferner abhängig von der Konzentrationsänderung a des Wassers während der Nitrierung. Die Größe a wird Charakteristik genannt; sie charakterisiert das Bad, ist sein Index und ein Maß für das Endgleichgewicht; a ist außerdem von n abhängig.

Das Gesagte gilt nur für eine Nitrierung, bei der keine äußeren Störungen, wie Absorption von Wasser oder Verlust an nitroser Säure eintreten. Die theoretische Formel läßt sich z. B. für das im geschlossenen Gefäße wirkende Bad anwenden. Das vom Bade aus der Luft aufgenommene Wasser verringert den Stickstoffgehalt der Nitrozellulose, da dadurch die Gesamt-

[1]) Le Caoutchouc et la Guttapercha 6, S. 3185 und 3269.

[1]) L. Clément, Caoutchouc et Guttapercha 6, Nr. 63.

menge des im Bade vorhandenen Wassers vergrößert wird. In gleicher Richtung wirkt die Verdunstung oder der Verlust an nitroser Säure. Diese Einflüsse können berechnet werden, wie es in der schon erwähnten Abhandlung „Theoretische Studie der Nitrierbäder" geschehen ist.

Es folgt nun die Berechnung von a. In der vorher angeführten Formel wird z, n und $\frac{A}{B}$ durch ihre Werte ersetzt und daraus dann a abgeleitet. In der letzten Reihe der folgenden Tabelle ist der Wert für a berechnet, der einem gewöhnlichen Werte von 0,010 für $\frac{A}{B}$ entspricht. Die Größe k ist gleich

$$\frac{a \times 0{,}010}{\frac{A}{B}} = \frac{a}{0{,}010} = k$$

Nr.	x	y	z	n	$\frac{A}{B}$	a	k	Bemerkungen
1	63,35	25,31	11,34	13,89	0.0181	0,417	0.230	Lunge
2	43,62	44,88	11.50	13,6	0,021	0,481	0,229	Berl und Klaye
3	41,03	44,65	14,52	12,76	0,0168	0,393	0,225	Lunge
4	40,14	43,25	16.61	12,31	0,0166	0,371	0,224	„
5	40,42	41,64	18,00	12,00	0,0195	0,439	0,225	Berl und Klaye
6	63,84	16,96	19,2	11,76	0,0225	0,507	0,225	Lunge
7	66,37	13,04	20,59	11.66	0,0068	0,154	0,226	„
8	38,95	42,15	18,9	11.59	0,0156	0,344	0,220	„
9	59,77	20,94	19,2	11,54	0.0274	0,007	0,221	„
10	62,52	16,46	21,02	11,23	0,0085	0,187	0,220	„
11	62,52	16,46	21,02	11,00	0,021	0,457	0,217	„
12	58,88	19,60	21,52	10,96	0,010	0,217	0,217	„
13	38,43	41,31	20,26	10,93	0,0153	0,326	0,213	„
14	35,91	40,64	19,85	10,7	0,019	0,393	0,207	Berl und Klaye
15	64.85	14,9	20,55	10,53	0,0284	0,590	0,208	Leo Vignon
16	38,95	42,15	18,9	10,51	0,061	1,238	0,203	Lunge
17	37,2	40,3	22,5	9,76	0,0146	0,286	0,196	„
18	33,72	39,78	23,5	9,31	0,0143	0,272	0,190	„

Der Wert für k vermindert sich also mit dem von n. Die Kurve der Veränderungen von k in Abhängigkeit von n verläuft, abgesehen von kleinen Unregelmäßigkeiten, die durch Versuchsfehler begründet sind, gleichmäßig. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß diese Veränderungen von k nicht dieselben sind, wenn das Bad nur wenig Wasser enthält. Ein Bad von der Zusammensetzung x = 45,31, y = 49,07, z = 5,62, einem Nitrierungsgrad von 13,65, dem Verhältnis $\frac{A}{B} = 0{,}18$ und k = 0,201 würde für k den Wert 0,230 zeigen, nachdem die vorerwähnten Veränderungen stattgefunden haben. Das Bad y = 23,68, y = 69,44, z = 6,88, n = 13,4, $\frac{A}{B} = 0{,}121$ würde an Stelle von k = 0,228 den Wert k = 0,224 haben. Die Bedingungen für die verseifenden Wirkungen der Wasserstoffionen sind in den Bädern mit geringem Wassergehalt nicht dieselben. Der Index des Gleichgewichts ändert sich.

Der Einfluß des Koeffizienten $\frac{A}{B}$ ist aus der Tabelle zu ersehen. Die Bäder 8 und 16 haben zwar gleiche Zusammensetzung, der Wert für $\frac{A}{B}$ aber ist verschieden. Während das eine Bad den Nitrierungsgrad 11,59 besitzt, zeigt das andere den Wert 10,51. Das Gleiche gilt für Bad 10 und 11. — Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Wert für z eine Funktion von n ist. Ebenso ist k von n abhängig; k = f (n), also a = φ (n) und z = φ (n). Der Nitrierungsgrad hängt also allein vom Wassergehalt der Bäder ab.

Diese Feststellungen gestatten nun die Zusammensetzung eines Bades zu berechnen, das bis zu einem bestimmten Stickstoffgehalt der Nitrozellulose nitrieren soll. Die so berechnete Zusammensetzung würde bei Abwesenheit aller äußeren störenden Einflüsse zum gewünschten Resultate führen. — Will man nun ein Nitrierbad einrichten, so weiß man, welche Menge Zellulose für jedes Kilo des Bades zulässig ist. Der Wert für $\frac{A}{B}$ ist also gegeben. Die Zelluloidfabriken wenden im allgemeinen 1 Kilo Papier für 100—150 Kilo Säure an. Bei einem mittleren Stickstoffgehalt der Nitrozellulose von ca. 11% erkennt man leicht, daß das Verhältnis $\frac{A}{B}$ in Zelluloidfabriken in der Gegend von 0,010 liegt. Der Wert für $\frac{A}{B}$ der Nitrozellulose der Kunstseiden ist im allgemeinen größer. Die Wirkung des Bades aber verläuft bei kleinem Modul $\frac{A}{B}$ regelmäßiger.

Dieser Modul wird solange angenommen, bis man weiß, wie man die gewünschte Nitrierung verwirklichen soll. Den Wert für k würde man auf der Kurve oder in der Tabelle durch Interpolation finden. Hiervon leitet man dann $a = \frac{k}{0{,}010}\left(\frac{A}{B}\right)$ ab, ersetzt in der Formel

$$z = \frac{140\ a - 4{,}5\ \frac{An}{B}\ a - 180\ \frac{An}{B}}{4{,}5\ \frac{An}{B}}$$

$\frac{A}{B}$, n und a durch ihre Werte und erhält so z. Das Verhältnis $\frac{x}{y}$ ist durch eine lange Fabrikpraxis gegeben. Lunge und Vieille zeigten, daß ein zu hohes Verhältnis für $\frac{x}{y}$ eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführt. $\frac{x}{y}$ hängt wesentlich vom Zustand des zu nitrierenden Materials ab. Für Papier liegt $\frac{x}{y}$ in der Nähe von 3. Wichtig ist vor allem der Wert für z, da er die einzige Veränderliche ist, von der die Nitrierung abhängt. Ist z gegeben, so beeinflußt eine Aenderung des Verhältnisses $\frac{x}{y}$ den Stickstoffgehalt der Nitrozellulose nicht, sondern lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit des Nitrierungsvorganges. Hat man also z. B. $\frac{x}{y} = 3$ ein für allemal angenommen, so kann man aus x + y + z = 100 z berechnen.

Beispiel: Es soll ein Stickstoffgehalt der Nitrozellulose von 11% erzielt werden. 1 Kilo Papier wird in 100 Kilo Säure eingelegt. A = 1,54 und $\frac{A}{B} = 0{,}0154$. Der zu 11 gehörige Wert von k ist 0,217, davon läßt sich ableiten: $a = \frac{0{,}217}{0{,}010} \times 0{,}0154 = 0{,}334$ und

$$z = \frac{46{,}76 - 0{,}2546 - 30{,}49}{0{,}76} = 21{,}07$$

Nimmt man nun den Wert 3 für das Verhältnis Schwefelsäure zu Salpetersäure an, so würde sich eine Zusammensetzung des Bades von 59,19 Schwefelsäure (x), 19,74 Salpetersäure (y) und 21,07 Wasser (z) ergeben. Man sieht also, daß es möglich ist, die Zusammensetzung eines Bades unter der Annahme zu berechnen, daß keine störenden Einflüsse wirken.

Wenn man es mit einem Bade zu tun hat, so ist es klar, daß man nach Lunge das k Entsprechende suchen muß, ehe man mit Wasser herangeht. Hinsichtlich der Nitrierung der Zellulose für Zelluloid oder Kunstseide liegen die Werte für den Wassergehalt der Bäder innerhalb der angegebenen Grenzen. Das so theoretisch berechnete Bad würde nun aber bei praktischer Ausführung nicht die vorausgesehenen Resultate vollkommen liefern, da es in der Apparatur einesteils mehr oder weniger verwässert, andererseits ein Verlust an nitrosen Gasen eintreten kann. Beide Einflüsse wirken im gleichen Sinne. Sie vermindern den Stickstoffgehalt

der Nitrozellulose, und dauernde Aufnahme von Wasser bringt die Reaktion schließlich zum Stillstand. Der Titer der Nitrozellulose vermindert sich bei Bädern, die der freien Luft ausgesetzt sind, deren Koeffizienten für Absorption und Verdampfung also relativ hoch sind, beträchtlich.

Nach allem diesem würden die Vorarbeiten für ein neues Nitrierverfahren folgende Gestalt haben: 1. Würde man die theoretische Zusammensetzung des Bades in der angegebenen Weise berechnen. 2. Würde man mit dem so berechneten Bade praktische kleine Versuche in Apparaten vornehmen, die unter den gleichen Bedingungen arbeiten müssen, wie sie beim Großbetrieb gegeben sind. Die Nitrozellulose wird dann gesammelt und im Nitrometer geprüft. Ihr Titer möge n_1 sein. Die Differenz von n und n_1, $(n - n_1 = b)$, in der n_1 den Mittelwert mehrerer Versuche darstellt, würde dann ein Maß für die durch äußere Einflüsse hervorgerufenen Störungen ergeben. Um nun zu einer Nitrozellulose vom Titer $n_1 + b$ zu gelangen, muß das Bad nochmals berechnet werden. Indem das so erhaltene Bad die angegebenen Störungen erleidet, würde es Nitrozellulose vom Titer n liefern. Die an zweiter Stelle berechnete Zusammensetzung des Bades wäre dann diejenige, die man in der Praxis anzuwenden hat.

Die Differenz b ist offensichtlich eine Funktion des Korrekturkoeffizienten φ, dessen Berechnung in der schon mehrfach erwähnten Abhandlung „Theoretische Studie der Nitrierbäder" erläutert worden ist. Die Analyse des gebrauchten Bades würde ebenfalls die Berechnung dieses Korrektionsfaktors gestatten. Man brauchte dann nur den durch die Analyse erhaltenen Wert für a mit dem theoretischen zu vergleichen. Ebenso könnte man ein Bad im Nitrierapparate während einer Zeit stehen lassen, die derjenigen des Nitrierungsprozesses gleichkommt und könnte auf diese Weise die Vermehrung des Wassergehaltes ermitteln.

Tabellarische Uebersicht über die aus der Patentliteratur bekannten Verfahren und Vorrichtungen zum Vulkanisieren des Kautschuks, der Guttapercha oder dgl.

Zusammengestellt von Dr. Oskar Kausch, Berlin. (Schluß.)

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat.-Nr.		
5580/1905	Padgett, J. M.	Tragbarer Vulkanisator für Kautschukschlauchreifen.
13519/1905	Dunn, T.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
14439/1905	Byrom, J.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
24346/1905 Franz. Pat. Nr. 388615	Trost, H. H.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
Brit. Pat Nr. 26017/1905	New Eccles Rubber Works und George, J.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
26859/1905	Salvesani, P.	Vulkanisierapparat für zahnärztliche Zwecke oder andere Kautschukkörper mit Regulierapparat für die Heizung.
7065/1906	Welch, W. H. und Frost & Co., H.	Vulkanisierapparat f. Kautschukschlauchreifen.
7066/1906 Amerik. Pat. Nr. 923224	Welch, W. H. und Frost & Co., H.	Tragbare, elektrisch geheizter Kautschukschlauchreifenvulkanisator.
Brit. Pat. Nr. 7960/1906	Miller, T.	Form- und Vulkanisierapparat für Kautschukgegenstände.
8817/1906	Pountney, H. E.	Vulkanisierapparat f. Kautsckukschlauchreifen.
10820/1906	Arkless, W. B.	Vulkanisierapparat mit unten angeordnetem, konischen Hitzeerzeuger.
11941/1906	Butterfield, G. F.	Vulkanisator für verschiedene Kautschukgegenstände.
13493/1906 Franz. Pat. Nr. 367070	Hopkinson, E. und Midgeley	Vulkanisierapparat mit direkter Dampfzuführung zu dem Gut.
Brit. Pat. Nr. 14624/1906	Clark, M. C.	Form- und Vulkanisierapparat für verschiedene Kautschukgegenstände.
15499/1906	Binko, L. und Phoenix Elektric Heating Co.	Elektrisch beheizter Vulkanisierapparat.
18272/1906	Williams, T.	Vulkanisierapparat für zahnärztliche Zwecke.
21447/1906 Amerik. Pat. Nr. 845272	Shaler, C. A.	Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
Brit. Pat. Nr. 22105/1906	Ormandy, W. R. und Frost & Co., H.	Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
24205/1906	Frost, W. und Frost & Co., H.	Tragbarer Vulkanisierapparat.
Britisches Pat.-Nr.		
25502/1906 Franz. Pat. Nr. 372024	Hadfield, F. H. und Johnston, G. W. P.	Vulkanisierapparat.
Brit. Pat. Nr. 26158/1906	Frost, W. u. Frost & Co., H.	Tragbarer Vulkanisierapparat.
27516/1906	Cobb, H. Z.	Flache Teilformen zum Vulkanisieren dehnbarer, langer Kautschukartikel.
29426/1906	Midgley, T.	Vulkanisierapparat, in dem Druck während der Vulkanisation ausgeübt werden kann.
29684/1906	Slater, E. A. u. Ransford, O.	Deckel für mit Dampf zu vulkanisierende Pneumatiks.
3251/1907	Frost, W. und Frost & Co., H.	Vulkanisierform für Kautschukschlauchreifen.
6480/1907	Alexander, A. E.	Vulkanisierform für Gummischuh.
7450/1907	Mason, J. W. V.	Schuhvulkanisierapparat.
11900/1907	Anselmi, E.	Tragbarer Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
12871/1907	Gornall, F. J. und Union Rubber and Chemical Co.	Elektrisch heizbarer Kautschukvulkanisator.
16325/1907 Franz. Pat. Nr. 380297, amerik. Pat. Nr. 906215 u. 906489, D.R.-P. Nr. 202592	Gammeter, J. R.	Vulkanisator für lange Kautschukgegenstände unter Druckeinwirkung auf das Gut.
Brit. Pat. Nr. 18622/1907, D. R.-Pat. Nr. 197624	Mason, J. W. V.	Vulkanisator für Schuhe mit ausdehnbarem Formkern im Hohlraum.
Brit. Pat. Nr. 18623/1907	Mason, J. W. V.	Vulkanisator für Schuhe mit ausdehnbarem Formkern im Hohlraum.
19907/1907	Hay, J., Cowper, H.R. und Lindsay, W. H.	Elektrisch geheizter Vulkanisator.
20893/1907	Grover, F., Cornock, E. u. Forgrove Machinery Co.	Tragbarer Vulkanisator für Kautschukschlauchreifen.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britisches Pat.-Nr.		
21332/1907	Welch, W. H. und Frost & Co., H.	Vulkanisierapparat mit elektrischer Heizung durch in Wasser oder dergl. eingetauchte Widerstände.
23489/1907	Frost, W. u. Frost & Co., H.	Vulkanisierapparat für die gleichzeitige Vulkanisation mehrerer Kautschukschläuche.
24836/1907	County Chemical Co. und Hill, W.	Vulkanisierapparat für die gleichzeitige Vulkanisation mehrerer Kautschukschläuche.
26627/1907	Gratama, W. D.	Vulkanisierapparat für sehr lange Kautschukstreifen u. dgl.
2340/1908	Malley, P	Vulkanisator, bei dem mit Gas und Wasserdampf Hitze erzeugt wird.
2381/1908	Frost, W. u. Frost & Co., H.	Elektrisch beheizter Vulkanisator.
3112/1908	Gare, T.	Vulkanisator für Kautschukplatten.
3250/1908	Welch, W. H. und Frost & Co., H.	Elektrisch beheizter Vulkanisator.
3366/1908 Franz. Pat. Nr. 379341	La Nézière, G. de	Vulkanisierapparat mit hohlen beheizbaren Tischen, Formen u. dgl.
Brit. Pat. Nr. 4049/1908	"	Vulkanisierapparat mit hohlen beheizbaren Tischen, Formen u. dgl.
6327/1908	Davis, R.	Formen zum Vulkanisieren.
6463/1908	Fuhrmann, C. T.	Reguliervorrichtung für Vulkanisierapparate.
11199/1908	Wallwork, R. und C. H.	Vulkanisierapparat für Kautschukschlauchreifen.
11931/1908	Veza, J. M.	Vulkanisierapparat für zahnärztliche Zwecke.
14121/1908	Hay, J. Cowper, H.R. und Lindsay, W. H.	Elektrisch beheizter, tragbarer Vulkanisator.
14554/1908	Allmann, P. und Leeson, G. W. T.	Elektrisch beheizter Vulkanisator.
14610/1908	Berliner, J.	Tragbarer Dampf-Vulkanisator.
18538 und 18594/1908	Drury, W. u. Grimston	Vulkanisierform.
18763/1908	Blaisdell, F. E.	Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
22897/1908	Sutcliffe, R.	Vulkanisiervorrichtung für zahnärztliche Zwecke.
26680/1908	Bouchet, M.	Vulkanisationsapparat mit Reguliervorrichtung für die Arbeitszeit.
27582/1908	Welch, W.H. und Frost & Co., H.	Vulkanisiergefäße, in denen unter Druck mittels Dampf sterilisiert wird.
Amerik. Patent Nr.		
516029	Smith, M.	Vulkanisierapparat mit einer Tafel zur Aufnahme der Kautschukformen.
535672	Casgrain, E. H.	Druckvulkanisator für kleine Gegenstände.
541694	Sine, W. R. u. Ward, F. H.	Vulkanisator mit automatischem Verschluß für die Formen.
545118	Young, E. W.	Vulkanisierapparat für die Luftschläuche von Pneumatiks.
567185	Bancroff, J. E. und Betts, A. U.	Vulkanisier- und Repariervorrichtungen für Pneumatiks.
568129	Davis, P. J.	Vulkanisierautoklav.
577309	Morgan, F. W., Clark, P. L. u. Parker, J. E.	Vulkanisiervorrichtung.
600067	Geiger, A.	Leicht zu öffnender Vulkanisierautoklav.
604788	Rein, B.	Vulkanisier- und Repariervorrichtung für Pneumatiks.
606364	Slater, W. G.	Tragbarer Vulkanisierapparat für Pneumatiks.
620695	Chamberlain, F. R.	Vulkanisier- und Repariervorrichtung mit geteilter, z. T. beweglicher Form für die Reifen.
622175, 636236 und 636237	Bancroft, J. E.	Einfache, tragbare Vulkanisiervorrichtungen für Pneumatiks.
636739	Allison, Ch. L.	Einfacher, tragbarer Vulkanisator für Pneumatiks.
623838	Skotford, L. K.	Vulkanisierpresse.
652813 und 658471	Seiberling, F. A.	"

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerik. Patent Nr.		
658472	Seiberling, F. A.	Vulkanisierapparat für Radreifen.
661177 und 661178	Hill, W. G.	Beim Vulkanisieren werden die Kautschukartikel mit einem heißen Gas unter Druck erhitzt.
663308	Tuttle, G. H.	Kautschuk wird weich gemacht und in ein Bad von Quecksilber 40 Minuten lang bei 320° T. eingetaucht.
665575	Muggenburg, J.	Tragbarer Vulkanisator für Pneumatiks.
676350	Bourn, A. O.	Die zu vulkanisierenden Gegenstände werden zuerst bei niedriger Temperatur unter Druck mit einem inerten Gas behandelt und dann durch ein Gas höher erhitzt.
677399	Coulin, A. J.	Elektrisch beheizter Vulkanisator.
694087	Bowen, D. R. u. Eriesson, Ch. T.	Hydraulische Vulkanisierpresse.
697792	Bourn, A. O.	Die zu vulkanisierenden Gegenstände werden in einer Gasatmosphäre, die Affinität zum Schwefel hat, unter Druck erhitzt.
703345	Hyde, T. H.	Türverschluß für Vulkanisierkessel.
717480	White, A. J.	Leicht zu montierender Vulkanisator für lange Körper.
725155	Seiberling, F. A.	Vulkanisationsapparat f. Pneumatiks, bestehend aus einer drehbaren Trommel.
727856	Smith, W. R.	Halter für lange Gegenstände im Vulkanisierapparat.
735059	Bourn, A. O.	Die zu vulkanisierenden Artikel werden in einem Strom eines vulkanisierenden Gases erhitzt.
736336	Roberts, W. H.	Der zu vulkanisierende Kautschuk wird in einem gasdichten Behälter erhitzt und mit einem elektrischen Strom behandelt.
754078	Ludington, G. A.	Stückweises Vulkanisieren von Kautschukschläuchen und Zusammenfügen der vulkanisierten Stücke mit ihren nicht vulkanisierten Enden und endlich Vulkanisieren der Verbindungsstellen.
758862	Shaw, E. C.	Türverschluß für Vulkanisierkessel.
758863	"	Hydraulische Vulkanisierpresse.
758864	"	Vulkanisierapparat für lange Kautschukkörper.
758865	"	Apparat zur Bereitung, Behandlung und Vulkanisierung von Radreifen u. dgl.
759195	"	Vertikale Vulkanisierpresse.
759196	"	Horizontale Vulkanisierpresse.
776979	Williams, J. K.	Vulkanisierapparat für lange Kautschukkörper.
792198	Cobb, H. Z.	Vulkanisierform.
800182	Stadelman, G. M.	Stückweises Vulkanisieren von Radreifen.
834608	Dunbar. W.	Vulkanisierform für Kautschukreifen.
876431	Bourn, A. O.	Man erhitzt die Kautschukgegenstände mit erhitzter Luft unter steigendem Druck.
892209	Barnard, W. H.	Vulkanisiertrommel mit Kanal auf der Oberfläche, der mit einem überstülpbaren Behälter eine Schlauchform darstellt.
896989	Hardy, J. F.	Vulkanisierautoklav.
897309	Sill, S. J.	Vulkanisierform.
908181 und 911861	Williams, J. K.	Vulkanisierform für Kautschukreifen.
913057	Sackett, J. L.	Vulkanisierform.
913720 und 1004865	Gammeter	Auf den zu vulkanisierenden Artikel wird ein Band spiralförmig aufgewickelt und dann das Gut durch den Vulkanisator geführt. Apparat.
926637	Backmann, Ch. R.	Fahrbares Gestell für das zu vulkanisierende Gut in Vulkanisierkesseln.
933868	Williams, J. K.	Vulkanisierpresse.
939342	Smith, F. F.	Vulkanisiervorrichtung mit Heiz- und Preßeinrichtung.
949428	Harris, A. H.	Vulkanisierpresse.
951881	Frost, W.	Ringförmige Form für zu vulkanisierende Rohre.
952984	Duncan, W. W. und Nelson, E. Tomsley	Der Kautschuk wird in geeignete Form gebracht und dann der Einwirkung eines heißen Fluidums unter Druck behandelt.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerik. Patent Nr.		
955 479	Shaler, C A.	Elektrisch beheizte Vulkanisiervorrichtung mit elektrischem Thermoregulator.
955 739 und 1013716	Adamson, A.	Entfernbare Tür für Vulkanisatoren.
956 409	Pendleton, H. F.	Vulkanisieren durch Hitze und unter Druck und Anwendung eines faserigen Kernes.
965 221 und 1014192	Pickton, Ch. F.	Türverschluß für Vulkanisatoren.
975 309	Wren & Comee	Vulkanisiervorrichtung für Gummischuhe.
976 969	Williams, J. K.	Leicht zu öffnende Tür für Vulkanisatoren.
988 295	Adamson, A.	Vulkanisierpresse.
1004 820	Remy. B. P. und F. J.	Vulkanisiervorrichtung mit mehreren Formen, aus denen Kautschuk während der Vulkanisation nicht ausfließen kann.
1004 864	Fillingham, M. P.	Vulkanisierpresse.
1016 778, Brit. Pat. Nr. 16383/1911	Rose, G.	Mit mehreren Lampen ausgestatteter Vulkanisator.
Amerik. Pat. Nr. 1017 284	Detrick, H.M.	Trockenerhitzer (Vulkanisator).
Französ. Patent Nr.		
340 670	Franz Clouth Rheinische Gummiwarenfabrik	Vulkanisations-Druckgefäß.
373 859	Decanville, E.	Sich drehender Druckvulkanisator.
377 892	Cudey, A. L.	Jeder Kautschukgegenstand wird in besonderer Form vulkanisiert.
385 777	Decanville, E.	Druckvulkanisierapparat für Pneumatiks.
431 236	A. Olier & Co.	Vulkanisierpresse.
D. R.-Patent Nr.		
595 und 4117	Blancke, J.	Mit überhitztem Dampf arbeitender Vulkanisator für zahnärztliche Zwecke.
13311	Telschow, R.	Gasregulator für Vulkanisierapparate.
17 445	Poppenhusen, C.	Gegenstände aus Gummiteig mit geschlossenen Hohlräumen werden nach ihrer Herstellung unter gleichem inneren und äußeren Druck vulkanisiert.
32 666	Schilling, B.	Kautschukdruckplatten werden zwischen Metallplatten eingeklemmt im Sandbade erhitzt.
38 054	Seabury, F. W.	Vulkanisierapparat, bestehend aus einem doppelwandigen Zylinder und einer Feuerung, deren Verbrennungsprodukte zwischen den beiden Zylinderwandungen hindurchstreichen, und einem am Boden entlang geführten perforierten Dampfrohr.
85 642	Wood, J.	Vulkanisierpresse, die mit Dampf beheizt wird und deren obere Preßplatte nach den beiden Seiten Gefälle und an den Längsseiten Sammelkanäle für das Kondenswasser hat.
97 787	Brunesseux, G. J.	Hohle Gummiwaren werden während des Vulkanisierens mit Hilfe des Vakuums geformt.
D. R.-Patent Nr.		
144 802, 150 489, Franz. Pat. Nr. 327 019, Zus.-Pat. Nr. 2126	Frankenberg, E.	Schutzgehäuse für Kaltvulkanisiermaschinen.
D. R.-Pat. Nr. 167 721	Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon A.-G.	Wickelband zum Einwickeln auf Trommeln zu vulkanisierender Kautschukdecken.
173 082	Handrock, F.	Vulkanisiervorrichtung mit Heizvorrichtung zum Hindurchführen des Gutes (Kautschukschlauch).
177 419, am. Pat. Nr. 808 479, brit. Pat. Nr. 13969/1904, franz. Pat. Nr. 345 605, öst. P. Nr. 24 034	Electric Moulding and Heating Comp.	Elektrisch betriebene Einrichtung zum Beheizen und Zusammenpressen mehrteiliger Vulkanisier-Formen u. -Pressen.
D. R.-Pat. Nr. 179 767	Gebauer, Fr.	Doppelwandiger Vulkanisierkessel mit im Vulkanisierraum angeordnetem, von außen bewegbaren Behälter für das Gut.
195 827 am. Pat. Nr. 840 749, franz. Pat. Nr. 372 044	Revere Rubber Comp.	Form zum Vulkanisieren langer Kautschukgegenstände.
D. R.-Pat. Nr. 198 881, öst. P. Nr. 35 619, schweiz. Pat. Nr. 41 635, französ. Pat. Nr. 384 632, brit. Pat. Nr. 26 627/1907, amer. Pat. Nr. 891 687	A.-G. Nederlandsche Gutta-Percha Maatschappij	Vorrichtung zum Vulkanisieren hindurchgezogener Gegenstände mit Flüssigkeitsverschluß an beiden Seiten.
D. R.-Patent Nr. 199 008, brit. Pat. Nr. 6463/1908	Fuhrmann & Co.	Vorrichtung zum Stillsetzen und Anlassen des Uhrwerks bei Vulkanisierapparaten.
D. R.-Patent Nr. 205 362, brit. Pat. Nr. 29 426/1906, franz. Pat. Nr. 373 054, amerik. Pat. Nr. 858 406	Midgley, Th.	Vorrichtung zum Vulkanisieren von Kautschukreifen mit aus einem aus Drahtspiralen und Drähten oder Seilen zur Verbindung der Spiralen bestehenden Mantel über dem Teil der Reifenhülle, der auf dem Radreifenmantel unmittelbar aufliegt.
D. R.-Patent Nr. 217 599, amerik. Pat. Nr. 964 510, franz. Pat. Nr. 385 908 und 406 721, öst. P. Nr. 41 489	Gleason, F. J.	Der Formkern, der in hohlen Kautschukgegenständen angeordnet wird, wird während der Vulkanisation zum Schmelzen gebracht.
D. R.-Pat. Nr. 217 698, amerik. Pat. Nr. 965 620	Bouchet, M.	Tragbare Vulkanisiervorrichtung mit automatisch regulierter Heiz- und Vulkanisierdauer.
D. R.-Patent Nr. 225 518	Grätz, B.	Preßplatte mit Kanälen für Heiz- oder Kühlmittel bei Vulkanisiervorrichtungen.
242 846	Clark, M. C.	Vulkanisierpresse.

Ueber die Veredlung der Textilstoffe.

Von Prof. Max Bottler, Würzburg.

(Fortsetzung.)

Ein neues, zu Appreturzwecken dienendes und gesetzlich geschütztes Produkt der Firma Stockhauser & Traiser, Krefeld, ist Glykom. Es stellt ein durchscheinendes, weißliches, zähflüssiges Präparat dar, welches Klebefähigkeit besitzt, sich mit Wasser in allen Verhältnissen verdünnen läßt und alkalisch reagiert. Man erhält beim Verdünnen mit Wasser (kalt oder warm) stets klare, schleimige Lösungen. Glykom (A I) riecht schwach und eigenartig, aber durchaus nicht unangenehm. Wegen der besseren Haltbarkeit wird Glykom alkalisch geliefert. Soll Glykom wegen Empfindlichkei der Farben der zu appretierenden Waren neutral ver



wendet werden, so kann man es leicht, nachdem die gewünschte Konsistenz durch Verdünnen mit Wasser erreicht ist, durch Zugabe von etwas Essigsäure neutralisieren. Es darf nach der Neutralisation rotes Lakmuspapier nicht mehr blau und blaues nicht mehr rot gefärbt werden. Wenn sich infolge des Essigsäurezusatzes blaues Lakmuspapier rot färbt, so setzt man nur etwas Glykom zu, um wieder neutrale Reaktion herbeizuführen. Behufs Appretierens wird Glykom am besten mit warmem Wasser verdünnt. Man kann das Glykom neben Stärke, Dextrin, Leim und anderen Klebemitteln, Glykose, Oel, Fett, Glyzerin, ferner Pfeifenton, China-Clay, Bitter-, Glauber- und Kochsalz usw. zur Anfertigung von Appreturmitteln benützen. Auf der Ware getrocknet, ist Glykom schwer löslich, es läßt sich aus diesem Grunde schwerer wie andere Mittel aus den Stoffen herauswaschen. Infolgedessen bleiben die Waren nach dem Waschen griffiger, als wenn sie mit Stärke, Dextrin und ähnlichen zu Appreturzwecken dienenden Mitteln appretiert wurden. Glykom kann zum Schlichten von Baumwollgarn, zur kräftigen Appretur von leinenen, baumwollenen und halbwollenen Geweben, sowie auch zur linksseitigen Appretur halb- und ganzseidener Stoffe, in letzterem Falle statt Tragant bezw. Tragantschleim, verwendet werden; auch zum Appretieren von Baumwoll- und Seidensammet, Plüsch und dergl. läßt sich das Präparat an Stelle von Tragant und gemischt mit Tragant, sowie auch neben Leim und Oel, gebrauchen. Es wird bei letzteren Waren ein rauschender Griff erzielt. Mit besonderem Vorteil kann man Glykom für Waren benutzen, welche nach dem Weben nicht gebleicht bezw. nicht gefärbt werden. Da sich — wie schon oben erwähnt wurde — das Präparat sehr schwer auswaschen läßt, so bleiben die Gewebe auch nach der Hauswäsche recht griffig. Für wollene Waren läßt sich Glykom in entsprechender Verdünnung statt Leim und dergl. verwenden. Schließlich dürfte noch zu bemerken sein, daß die mittels Glykom erzielte kräftige Appretur nicht so stark aufliegt wie Stärke; es werden deshalb auch die Färbungen nicht so sehr beeinflußt.

Ein weiteres neues Produkt von Stockhausen & Traiser (Krefeld) kommt unter dem Namen „Mollose" in den Handel. Es kann nicht nur als Ersatz für Glyzerin, sondern auch für Glyzerin und Glykose, die bekanntlich nicht selten zusammen Verwendung finden, zu Appreturzwecken dienen. Die unter Benützung von Mollose appretierten Waren werden auch bei längerem Lagern in feuchten Räumen im Griff nicht verändert und ziehen keine Feuchtigkeit an. In letzterer Beziehung ist es dem Glyzerin überlegen; auch bilden sich bei Verwendung von Mollose auf den Stoffen keine Schimmelpilze. Das Präparat „Mollose" ist frei von anorganischen Salzen; es unterscheidet sich in dieser Hinsicht vorteilhaft von den im Handel befindlichen Ersatzprodukten für Glyzerin, welche in vielen Fällen nur aus Lösungen von Chlormagnesium, Chloraluminium oder Chlorkalzium bestehen. Den mittels letzterer Mittel hervorgebrachten Effekt kann man in keiner Weise mit der günstigen Wirkung vergleichen, welche durch Anwedung von Mollose erreicht wird.

Die im Handel unter der Bezeichnung „Softening, (F. Gantert, Barmen) Cream-Softening, Natron-Softening und Kali-Softening vorkommenden Produkte sind meist seifenartiger Natur; sie bilden entweder feste (steife) oder weiche, weiße oder gelbliche, sich fettig anfühlende Massen, die mit Wasser geschüttelt stark schäumen. Beim Aufkochen im Wasser resultieren meist trübe, weißliche Lösungen. Die Softenings besitzen eine verschiedene Zusammensetzung. Sie werden z. B. dargestellt, indem man eine warme Alkalilösung zu einem Ueberschuß von Oel gibt, so daß sich eine neutrale Seife nebst überschüssigem Oel bildet. Das Gemenge muß hierauf unter beständigem Rühren gekocht werden. Man kann aber bei der Herstellung auch einer Seifenlösung (z. B. mittels Palmölseife bereitet) unter Erwärmen Oel (Olivenöl) zusetzen und dann zum Kochen treiben. Am besten eignet sich für Natron-Softenings Olivenöl, für Kali-Softenings Talg als freies Fett. Auf 3 Teile trockene Seife gibt man 1 Teil Oel und 7 Teile Wasser. Behufs Bereitung von Softening wird aber auch japanisches Wachs (ein Fett) mit Soda verseift.[1]) Die Natron-Softenings sind weniger wirksam wie die Kali-Softenings. Die Natron-Softenings haben aber den Vorteil, das beigemengte Oel vor dem Ranzigwerden zu schützen. Cream-Softening wird nicht selten als Ersatzmittel für Fett, Oel, Glyzerin usw. verwendet. Softenings dienen im allgemeinen zum Weich- und Geschmeidigmachen von Schlichten und Appreten (aus Kartoffelmehl, Stärke, Dextrin, Leim usw.), welche man für wollene, halbwollene, baumwollene, leinene und seidene Gewebe und Garne benützt, wobei es die Farben nicht schädigt; Pilz- und Schimmelbildung findet bei Benützung von Softening nicht statt.

Universal-Glyzerinwachs[2]) stellt eine weiche, weiße Masse dar, die einen eigenartigen, aber angenehmen Geruch besitzt. Im Handel kommt das Produkt als „Universal-Glyzerinwachs N", besonders geeignet für baumwollene Waren und als „Universal-Glyzerinwachs W", besonders dienlich für wollene und halbwollene Waren vor. Behufs Anwendung als Appreturmittel allein wird 1 Teil des Präparates je nach Bedarf mit 2—4 Teilen heißen Wassers so lange zusammengerührt, bis eine Lösung entsteht, die man durch ein feines Sieb seiht. Soll das Glyzerinwachs als Schlichtmittel dienen, so werden der fertig gekochten Schlichtmasse 2—7% von dem vorher mittels heißen Wassers für sich gelösten Präparat unter Umrühren zugesetzt. Bei sachgemäßer Appretur kann man den oben erwähnten Waren einen weichen, vollen Griff und dauernden Glanz verleihen; auch guter Schluß des Gewebes wird bewirkt. Universal-Glyzerinwachs eignet sich gut als Zusatz zu jedweder Stärke-, Leim- Pflanzenleim- usw. Flotte; es verbindet sich leicht mit anderen Appreturmitteln. Wenn das Präparat als Zusatz verwendet werden soll, so löst man es erst mit einem gleichen Anteile heißen Wassers für sich auf und fügt es dann der lauwarmen Appretur- oder Schlicht-Flotte bei. Damit letztere alkalisch oder wenigstens neutral reagiert, wird derselben Borax (auf 1 hl Flotte 1 kg) zugesetzt. Den Borax kocht man mit dem zu verwendenden Salz (Bitter-, Glaubersalz, Chlormagnesium usw.) einfach zusammen auf und dann wird diese Lösung unter Rühren der Flotte beigefügt. Als besonders vorteilhaft ist hervorzuheben, daß Universalglyzerinwachs mit jeder Flotte, selbst wenn dieselbe noch so viele Salze enthält oder auch nur aus Salzen besteht, in Verbindung eingeht und selbst beim Erkalten nicht wieder ausscheidet.

[1]) Bottler, Appretur- und Imprägniermittel p. 156, Berlin, Berg und Schoch.

[2]) Louis Blumer, Fabrik von Chemikalien, Zwickau. i./Sa.

(Fortsetzung folgt.)

Referate.

P. Beadle und H. Stevens: Der sogenannte „unlösliche" Bestandteil des Kautschuks und sein Einfluß auf die Qualität desselben. (Zeitschr. f. Chem. und Ind. der Kolloide **11**, S. 61 bis 65, 1912.)

Der sogenannte „unlösliche" Anteil des Kautschuks wurde von Gladstone und Hibbert (Journ. of Chem. Soc. 1888, S. 679) für eine unlösliche Modifikation gehalten. 1900 machte dagegen C. O. Weber (Journ. of Soc. Chem. Ind. 1900, S. 680) auf Grund von Analysen darauf aufmerksam, daß er sich durch seine elementare Zusammensetzung deutlich vom Kautschuk unterscheidet. Er betrachtete ihn als Oxydationsprodukt des Kautschuks, übersah aber scheinbar völlig den Stickstoffgehalt desselben; auf diese letztere Tatsache wies erst D. Spence hin. Von Weber und anderen war behauptet worden, daß starke Bearbeitung des Kautschuks den Gehalt an unlöslichen Anteilen herabsetzt, während Spence (Journ. of Liverp. Univ. Nr. 13, S. 7 1907) feststellte, daß er so zwar stark verringert, aber nie völlig zum Verschwinden gebracht wird. Auch beobachtete er, daß gewalzter Parakautschuk in Lösungsmitteln praktisch vollständig löslich ist, da das feine Netzwerk des Proteïns durch die mechanische Behandlung zerstört wird. Beim nicht mechanisch beanspruchten Parakautschuk dagegen bildet der unlösliche Stoff semipermeable Membranen, die zwar das Lösungsmittel nicht aber den Kautschuk durchlassen. Infolgedessen quillt er, die Proteinmembranen werden gespannt und so entsteht eine geléeartige Masse. In der vorliegenden Arbeit sollten die unlöslichen Anteile eines Plantagenparakautschuks untersucht, die Resultate mit denen von Weber, Spence und anderen verglichen werden und schließlich sollte festgestellt werden, welchen Einfluß der unlösliche Anteil auf die physikalischen Eigenschaften des rohen und vulkanisierten Kautschuks ausübt. Plantagen-Crepe, der aus frischem Koagulum durch Waschen auf Walzen verschiedener Umdrehungszahl erhalten worden war, löste sich in Benzin leicht zu einer scheinbar klaren Lösung; dieselbe setzte aber nach mehrmonatlichem Stehenlassen einen weißlichen Niederschlag ab unter gleichzeitiger deutlicher Viskositätsverringerung der Lösung. Die Bildung des Niederschlages war nach zwölf Monaten beendet und dann war der Viskositätsgrad der Lösung auch noch nach drei Jahren konstant. Der Niederschlag ist zwar stickstoffreich, enthält aber nur einen kleinen Anteil des Gesamtstickstoffgehaltes, während der größere Teil in der Lösung verbleibt. Kautschuk, der nicht gekrept worden war, sondern nur durch zweimaliges Behandeln mit gleich schnell laufenden Walzen gequetscht worden war, löste sich weit langsamer in Benzin. Der Plantagenkautschuk quoll und bildete dann eine voluminöse Masse häutiger Beschaffenheit, die ungelöst zurückbleibt. Sein Verhalten glich vollständig dem von ungewaschenen, unbearbeiteten besten Parakautschuk. Die Menge des als unlöslicher Körper zurückbleibenden Proteins ist bei unbearbeitetem Kautschuk viel größer als bei gekreptem. Die Untersuchung des unlöslichen Stoffes ergab, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen dem aus Feinpara und Plantagenparakautschuk gewonnenen hinsichtlich der Zusammensetzung und des Stickstoffgehaltes besteht. Durch Quellen in Benzin, Trennung der Lösung von den ungelösten Anteilen und darauffolgendes Abdunsten des Quellungsmittels erhielten die Verfasser fast stickstofffreien Kautschuk, den sie in vulkanisiertem Zustande auf seine Eigenschaften hin untersuchten und die Ergebnisse mit denen verglichen, die in gleicher Weise mit ursprünglichem, nicht mit Benzin behandeltem Kautschuk erhalten wurden. Es zeigte sich, daß die Benzinbehandlung auf den Kautschuk einen sehr geringen Einfluß gehabt hatte. Dies steht im Widerspruche mit den allgemeinen Ansichten der Praktiker, erklärt sich aber vielleicht daraus, daß beim Quellungsvorgange die Flüssigkeit mit dem Kautschuk nicht wie in der Praxis üblich durchgearbeitet wurde, sondern ruhig stehen blieb. Auffallend ist das Ergebnis der Ermittelung des gebundenen Schwefels. Die ursprüngliche, also proteïnhaltige Kautschukprobe enthielt wesentlich mehr gebundenen Schwefel als die mit Benzin behandelte, praktisch proteinfreie Probe. Daraus schließen die Verfasser, daß das Protein eine ähnliche Rolle als Schwefelüberträger spielt wie Bleiglätte oder Antimonpentasulfid. Die unlöslichen, stickstoffhaltigen Konstituenten sind auch für die Qualität des Kautschuks von Wichtigkeit. Die Ueberlegenheit geräucherten Kautschuks läßt sich vielleicht so erklären, daß durch den Rauch eine Härtung der unlöslichen Anteile hervorgerufen wird. Einflüsse, die eine ähnliche Wirkung hervorbringen, rufen eine Verbesserung der Qualität des Kautschuks hervor.

R. Ditmar: Paraflecken. Eine kolloidchemische Erscheinung. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. der Kolloide **11**, S. 36—37 [1912].)

An der Oberfläche oder an Durchschnitten von Vulkanisaten, die nur aus Parakautschuk bestehen, beobachtet man merkwürdige Flecke, die in der Industrie „Paraflecken" genannt werden. Kürzlich hat nun F. Ahrens (Chem. Zeitg. **36**, S. 505—506 [1912]), die Ansicht geäußert, daß diese Flecken aus zusammengezogenen Fragmenten von zerstörten Schutzhüllen bestehen. Aus folgenden Gründen muß dem entgegengetreten werden: 1. geben Paraflecke nur die höchst aggregierten Kautschuksorten; 2. geben Paraflecke die synthetischen Kautschuke, 3. geben alle stark dispergierten Kautschuksorten keine Paraflecken; 4. bemerkt man an der Rohparamischung keine Paraflecken, sondern erst am Vulkanisat. Schutzhüllen enthalten alle Kautschuksorten und so müßten nach der Ahrensschen Auffassung alle Kautschuksorten Paraflecken geben, was aber nicht der Fall ist. Synthetischer Kautschuk ist frei von allen Schutzkolloiden und gibt doch die schönsten Paraflecken. Es ist kein Grund vorhanden, daß sich die Fragmente der zerstörten Schutzhüllen erst nach der Vulkanisation zu den Paraflecken zusammenziehen, sondern dies müßte schon beim Mastizieren der Mischung auf der Mischwalze stattfinden. Daher müßten die Flecke schon am kalandrierten, rohen Felle bemerkbar sein, was den Tatsachen nicht entspricht. Der Verfasser hält es für wichtig, daß nur hoch aggregierte Kautschuksysteme Paraflecken geben, nie stark dispergierte und glaubt, daß der Grund der Paraflecke im Koagulationsprozesse zu suchen ist. Die Kautschukkügelchen (Globuloide) des Latex haben wechselnde Größe. Der Latex von Hevea brasiliensis stellt somit ein polydisperses System dar. Die Koagula der kleinen Globuloïde werden disperser sein als die der größeren. Die Mikrokoagula lösen sich leichter in den Kautschuklösungsmitteln als die Makrokoagula. Wird nun ein solches Polykoagulasystem auf die Mischwalze gebracht, so müßte es sehr lange durchgearbeitet werden, um ein Homokoagulasystem zu erhalten, d. h. um die Makrokoagula so weit zu dispergieren, daß sie den Dispersitätsgrad der Mikrokoagula annehmen. In der Mischung besteht also eine Art Knotenbildung. Wird nun Schwefel zu diesem Polykoagulasystem zugegeben und auf der Mischwalze als Suspension eingewalzt, so muß er sich ungleichmäßig suspendieren, indem er mit den Mikrokoagula als mit der stärker dispergierten Masse, leichter eine Suspension gibt als mit den Makrogoagula. Die Makrokoagula werden also weniger Schwefel suspendiert enthalten, als die Mikrokoagula. An der Rohmischung wird infolgedessen nichts bemerkbar sein. Wird hingegen das System durch die Vulkanisation fixiert, dann muß die Parafleckenbildung eintreten, da die Farbe des Kautschuks nach der Vulkanisation um so dunkler ist, je mehr Schwefel absorbiert wurde. Bei von Natur aus stark dispergierten Kautschuken ist die Differenz in den Größen der Globuloïde im Latex nicht so groß. Das Koagulat stellt zwar immer noch ein Polykoagulat vor, jedoch ein nicht so starkes wie bei den hoch aggregierten Kautschuken.

R. Ditmar und R. Thieben: Die Veränderung der wichtigsten anorganischen Kautschukfüllstoffe durch die Dampfvulkanisation. (Zeitschr. f. Chem. und Ind. d. Kolloide **11**, S. 77 bis 80 [1912].)

Die Verfasser unterzogen den Einfluß des Schwefels auf die Füllstoffe bei der normalen Dampfvulkanisation (4 Atmosphären Druck) einer eingehenden Untersuchung. Für die Versuche wurden chemisch reine Reagentien verwendet. Der Kautschuk wurde bei der Vulkanisation weggelassen um später einwandfrei analysieren zu können. Es wurde angenommen, daß die Reaktionen bei Gegenwart von Kautschuk zwar nicht so rasch und vollständig, so doch ähnlich verlaufen. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Je 10 g des chemisch reinen Füllstoffs wurden mit 2 g chemisch reinen Schwefels (genau gewogen) innig gemischt und 3/4 Stunden bei 4 Atmosphären Druck im Autoklaven behandelt. Die Zeit des Anheizens betrug 10 Minuten und dann wurde 3/4 Stunden unter den angegebenen Bedingungen erhitzt. Danach wurde der Dampf rasch abgeblasen und die einzelnen Proben im Soxhletapparat mit Azeton extrahiert. Der extrahierte Schwefel wurde bestimmt und der an Füllstoffe gebundene Schwefel aus der Differenz des angewandten und extrahierten Schwefels berechnet. Der Hülsenrückstand wurde getrocknet und qualitativ analysiert. Ursprünglich war mit Schwefelkohlenstoff extrahiert worden, dabei wurde aber beobachtet, daß Schwefelkohlenstoff durch die Berührung mit Kalk weitgehende Zersetzung erleidet. Aus den Untersuchungsergebnissen kann nach Ansicht der Verfasser der Schluß gezogen werden, „daß die angewendeten Füllstoffe ($MgCO_3$, MgO, CaO, ZnO, $BaSO_4$, PbO, $CaCO_3$) mehr oder weniger Sulfat- und Sulfidbildung geben und dadurch die Vulkanisation des Kautschuks beeinflussen. Von wesentlicher Bedeutung sind diese Veränderungen für die Analyse einer fertigen Gummiware. Selbst wenn die Aufschluß- und Veraschungsmethoden keine Veränderungen an den anorganischen Zusätzen herbeiführen würden, was aber ganz und gar nicht der Fall ist, so findet schon durch die Vulkanisation solche Veränderungen an den anorganischen Zusätzen statt, daß man aus den vorhandenen Verbindungen nach der Vulkanisation keinesfalls die gleiche Komposition vor der Vulkanisation aufgeben kann. Dadurch wird der Wert der Analyse an einer fertigen Gummiware für die Herstellung von Nachkompositionen sehr herabgedrückt."

R. Ditmar und R. Thieben: Schwindflecken am vulkanisierten Kautschuk. Eine kolloidchemische Erscheinung. (Zeitschr. für Chem. u. Ind. der Kolloide **11**, S. 80—83 [1912].)

Eine in der Weich- und besonders in der Hartgummifabrikation häufig auftretende Erscheinung sind die Schwindflecke an vulkanisierten Produkten. Sie stellen größere oder kleinere Vertiefungen an der Oberfläche des Vulkanisats dar. Die Verfasser kommen nach ihren Versuchen zu folgenden Schlüssen: „Grundbedingung für die Bildung von Schwindflecken sind stark dispergierte Mischungen. Die Schwindflecken beruhen auf einer Verkleinerung der Oberfläche, also auf einer Kontraktion und einer Vergrößerung der Dichte. Die

unmittelbare Ursache der Schwindfleckenbildung ist immer eine zu rapide verlaufende Vulkanisation an einem stark dispergierten System, hervorgerufen durch dispergierende Mittel, durch eine zu große Schwefelmenge und durch Vulkanisationsbeschleuniger. Eine große Rolle bei der Schwindfleckenbildung spielt das Vorwärmen des Systems bei der Vulkanisation, die Vulkanisationszeit und das Volumen des zu vulkanisierenden Stückes. Schwindfleckenbildung läßt sich vermeiden durch Herabsetzen der Dispersion des Systems."

W. Schmitz: Ueber Stickstoffbestimmung im Kautschuk. (Gummiztg. **26,** S. 1877—1879 [1912].)

Auf Grund vorgenommener Versuche kam der Verfasser zu dem Ergebnis, daß die in der Literatur angegebenen Verfahren sich zur exakten Stickstoffbestimmung im Kautschuk wenig eignen. Der Grund ist in den geringen Stickstoffmengen zu suchen, die der Kautschuk enthält. Der Anwendung größerer Einwagen als 2—3 g stellen sich aber experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Zu guten Resultaten führte ein Verfahren, das im folgenden kurz beschrieben werden soll. 2—3 g Kautschuk werden im Kjeldahlkolben mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Kupferoxyd und Kaliumsulfat behandelt. Das Aufgeschlossene wird im Apparat nach Claasen (Chem.-Ztg. 1911, S. 1130) überdestilliert. Für die Titration des übergetriebenen Ammoniaks wird mit Vorteil die jodometrische Säuretitration verwendet, zumal der Farbenumschlag der Stärke auch bei außerordentlich verdünnten Lösungen noch so scharf ist, daß die Titration unter Einhaltung der vom Verfasser angegebenen Anordnungen mit Lösungen von zwanzigstel- bis fünfzigstelnormal ohne Gefahr für die Genauigkeit vorgenommen werden kann. Der Verfasser macht genaue Angaben für das Einstellen der Lösungen und die Ausführung der Titration.

A. Wagner, F. Ahrens und R. Ditmar: Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloidalen Natur des Kautschuks. (Chem. Ztg. 1912, S. 995.)

Beiträge zur Geschichte der Gummi- und Guttapercha-Industrie. (Gummiztg. **26**, S. 1844—1847 [1912].)

Die Einführung der Guttapercha in die Elektrotechnik.

Ueber neue Gutta liefernde Pflanzen von der Goldküste. (Gummiztg. **26,** S. 1849—1850 [1912].)

Kautschuk von Cryptostegia grandiflora. (Gummiztg. **26,** S. 1850 [1912].)

W. Vaubel: Beitrag zur Bestimmung des Kautschuks durch Bromierung. (Gummiztg. **26,** S. 1879—1880 [1912].)

Der Verfasser versuchte die von ihm zur direkten Bromierung von Fetten, Oelen, Harzen und Terpenen ausgearbeitete Methode auf Kautschuklösungen anzuwenden. Die Kautschuk-Tetrachlorkohlenstofflösungen wurden mit Bromkalium, Salzsäure und Kaliumbromatlösung bekannten Gehaltes versetzt und nach öfterem Umschütteln mit Sulfitlösung zurücktitriert. Es wurden pro Molekül Kautschuk sechs Atome Brom verbraucht.

Der Außenhandel der deutschen Kautschukindustrie im Jahre 1911. (Gummiztg. **26**, S. 1911—1918 [1012].)

Land, Leute und Kautschuk in Neu-Kamerun. (Gummiztg. **26**, S. 1919—1922 [1912].)

F. Frank und E. Marckwald: Kautschuk-Zentralstelle für die Kolonien. (Gummiztg. **26**, S. 1926—1929 [1912].)

Bericht über das III. Betriebsjahr, erstes Quartal (April bis Juni) 1912.

Ficus elastica-Kautschuk aus Calabar (Süd-Nigeria). (Gummizeitg. **26**, S. 1935 [1912].)

Analysen verschieden behandelter Kautschukproben.

F. Frank: Ueber synthetischen Kautschuk. (Tropenpflanzer **16**, S. 442—446 [1912].)

K. Memmler und A. Schob: Beiträge zur Frage der mechanischen Weichgummiprüfung. III. Abnutzungsversuche. (Mitteil. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt **30**, S. 139—149 [1912].)

Ueber das Oel der Heveasamen. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**. S. 6307—6308 [1912].)

E. Seidl: Die Farbe von Gummiartikeln. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6372—6379 [1912].)

W. Esch: Mischungen von Kautschuk und Asbest. (Le Caoutchouc et la Guttapercha **9**, S. 6383—6384 [1912].)

D. Spence und J. Young: Zur Theorie der Vulkanisation III. (Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **11**, S. 28—34 [1912].)

Die Verfasser studierten den Vorgang der Heißvulkanisation des Kautschuks. Die Versuche wurden mit reinstem, weißen Ceylon-Para vorgenommen. Vor dem Mischen wurde der Kautschuk mit Azeton erschöpfend extrahiert. Als Schwefel wurde ein reines, gefälltes Material verwendet. Nach dem Mischen von Kautschuk mit Schwefel wurde der Gehalt der Mischung an Schwefel ermittelt. Nach der Vulkanisation wurden die Proben in dünne Streifen geschnitten und 48 Stunden mit trockenem Azeton extrahiert. Dann wurden sie im Vakuumexikator über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In den so behandelten Proben wurde der gebundene Schwefel nach dem vom Verfasser (Journ. Ind. Eng. Chem. **4**, S. 413 [1912]) angegebenen elektrolytischen Oxydationsverfahren bestimmt. Zunächst wurde eine Mischung von Kautschuk und 10% Schwefel in einzelnen Proben von 30 Minuten an bis zu 30 Stunden bei 135° C. vulkanisiert. Aus den Versuchen geht hervor, daß der Vulkanisationsprozeß ohne Unregelmäßigkeiten vor sich geht und daß nach 20 Stunden der ganze verfügbare freie Schwefel verschwunden ist, so daß länger fortgesetztes Erhitzen nunmehr keine weitere Zunahme des gebundenen Schwefels bewirken kann. Dieselben Versuche wurden sodann nochmals vorgenommen, jedoch wurde 155° C. als Vulkanisationstemperatur gewählt. Die Versuche ergaben, daß die Menge des verfügbaren, freien Schwefels bereits nach neunstündigem Erhitzen von Kautschuk aufgenommen worden war. Sodann wurde eine Mischung, die aus Kautschuk und 37% Schwefel bestand, unter den gleichen Bedingungen vulkanisiert. Sie enthielt also 5% mehr Schwefel als zur Bildung eines wohldefinierten Derivats von der Formel $C_{10}H_{16}S_2$ erforderlich war. Auch hier verlief der Vulkanisationsvorgang ohne Unregelmäßigkeiten und ein Maximum von 31,97% gebundenem Schwefel wurde nach 20stündigem Erhitzen erreicht. Weitere Fortsetzung des Erhitzens bewirkte keine weitere Bindung von Schwefel an Kautschuk. Der erhaltene Maximalwert stimmt sehr wohl mit der empirischen Formel $C_{10}H_{16}S_2$ überein. Nun wurde Rohbalata, die ca. 43% Harz enthielt, im Soxhletapparate mit Azeton erschöpfend extrahiert. Der getrocknete Rückstand wurde auf der Mischwalze mit 10% Schwefel gemischt und in ähnlicher Weise wie vorher bei 135° C. vulkanisiert. Nach der Vulkanisation wurden die Proben gleich dem Kautschuk behandelt und der Schwefel in den trockenen Proben auf elektrolytischem Wege bestimmt. Es ist interessant zu sehen, daß die Vulkanisation der Balata ganz regelmäßig in genau der gleichen Weise zu einem Ende fortschreitet wie die des Kautschuks. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist fast gleich jener der Kautschukmischung bei derselben Temperatur. Dies scheint auf die Tatsache hinzuweisen, daß trotz des großen Unterschiedes, der in den physikalischen Eigenschaften und dem Aussehen dieser beiden Körper besteht, eine große Aehnlichkeit in ihrer chemischen Struktur vorhanden ist. Aus ihren Versuchen schließen die Verfasser, daß Adsorption beim Vulkanisationsvorgange zwar eine Rolle spielt, die aber ihrer Meinung nach auf den freien oder ungebundenen Schwefel beschränkt ist und nur die Vorläuferin eines nachfolgenden chemischen Prozesses darstellt.

Wo. Ostwald: Zur Theorie der Vulkanisation. (Zeitschr. für Chem. und Ind. der Kolloide **11**, S. 34—36 [1912].)

Im Anschlusse an die Arbeit von Spence und Young über das gleiche Thema sagt der Verfasser, daß trotz der Fortschritte in der experimentellen Behandlung des Problems, speziell die Deutung, Berechnung und Interpretation der Versuche derart viel und mannigfaltigen Anlaß zur Kritik gibt, daß er ganz und gar nicht davon überzeugt ist, daß seine Adsorptionstheorie (in der früher angegebenen Grenzen) auch nur in irgend einem wesentlichen Punkte durch die Spenceschen Arbeiten erschüttert worden ist. Im weiteren verbreitet er sich nach dieser Richtung.

F. W. Hinrichsen und E. Kindscher: Zur Frage der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk. (Zeitschr. für Chemie und Ind. der Kolloide **11**, S. 38—39 [1912].)

Bei früheren Versuchen (Zeitschr. f. Chem. und Ind. d. Kolloide **10**, S. 146 [1912] war festgestellt worden, daß bei der Entschwefelung von vulkanisiertem Kautschuk in Gegenwart von Metallen und alkoholischer Natronlauge, die Bestimmung des anorganisch gebundenen Schwefels in dem so behandelten Kautschuk Schwierigkeiten bot. Die Sulfide der Schwermetalle bilden mit organischen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Kautschuk leicht kolloidale Lösungen. Da eine Trennung des Kautschuks von den anorganischen Bestandteilen nach den üblichen Verfahren nicht möglich war, und auch andere dahinzielende Versuche fehlschlugen, veraschten die Verfasser den entschwefelten Kautschuk und bestimmten dann den in der Asche vorhandenen Schwefel. Vorher überzeugten sie sich, daß vulkanisierter Kautschuk selbst beim Erhitzen mit den in Frage kommenden Oxyden keine Asche mit merklichem Schwefelgehalt liefert. Auch bei den neu vorgenommenen Versuchen zeigte es sich, daß es nach den schon früher beschriebenen Verfahren möglich ist, eine erhebliche Verminderung des gebundenen Schwefels herbeizuführen. Bei Berücksichtigung des anorganisch gebundenen Schwefels ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der Devulkanisation von dem angewandten Drucke. Je größer der Druck, desto geringer war der Gehalt an gebundenem Schwefel. Es gelang so aus einer 4,35% Schwefel enthaltenden Probe ein Produkt zu gewinnen, das nur noch 1,47% Schwefel enthielt.

Fr. Steinitzer: Das Verhalten von Kautschuk zu Kohlensäure. (Gummiztg. **26**, S. 1626—1628 [1912].)

Wie schon Graham (Jahresber. d. Chem. 1866) feststellen konnte, durchdringt Kohlensäure den Kautschuk rund zwölfmal schneller als Luft. Wroblewski (Jahresber. d. Chem. 1879) kam auf Grund eingehender Studien zu der Annahme, daß der mit gasverdichtenden Eigenschaften ausgerüstete Kautschuk die Gase als solche absorbiere. Die Menge des absorbierten Gases ist abhängig von Temperatur und Druck, wie aus den Untersuchungen von L. Grumnach (Phys. Zeitschrift **6**, Nr. 23) hervorgeht. Grumnach faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen: „Die Seite des Kautschuks, die mit der Kohlensäure in Berührung ist, absorbiert eine von Druck und Temperatur abhängige Menge Kohlensäure, die sich in der Platte nach Art der Wärmebewegung fortpflanzt und an der anderen Membranseite je nach dem dort herrschenden Drucke freigegeben wird. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Kohlensäure nimmt mit zunehmendem Drucke zu, mit der Dicke der Membran ab." Der Verfasser bestimmte die Absorptionsfähigkeit des Kautschuks für Kohlensäure in der Weise, daß er verschiedene Gummisorten in einem geeigneten Rezipientin während 192 Stunden einer Atmosphäre von reiner, trockener Kohlensäure (1,5 kg/qcm Ueberdruck) aussetzte. Aus den gewonnenen Resultaten ersieht man, daß Kautschuk mehr als sein



eigenes Volum Kohlensäure bei diesem Druck aufnehmen kann und zwar um so mehr, je mehr Kautschuksubstanz er enthält. Sehr bemerkenswert ist die Eigenschaft bester Qualitäten durch Kohlensäure klebend zu werden. Ferner stellte der Verfasser auf Grund von Versuchen fest, daß die Festigkeit von Kautschukproben, die einer Kohlensäureatmosphäre von 1 kg/qcm Ueberdruck 120 Stunden ausgesetzt waren, erheblich verringert worden war. Endlich bestimmte F. Steinitzer noch die Diffusionszeit und die Menge der durch Kautschuk gegangenen Kohlensäure. Zum Dichten von Kautschukschläuchen für Kohlensäure empfiehlt der Verfasser eine Behandlung mit Glyzerinleim. Ein derartiger Ueberzug haftet ziemlich gut auf Kautschuk und ist auch elastisch.

E. W. Lewis und H. Waulnsley: Kautschuk als Schutzkolloid. Die Bildung kolloidaler Metallsulfide in Kautschuklösungen. (Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, S. 518 [1912] und Zeitschr. für Chem. und Ind. d. Kolloide **11**, S. 39—41 [1912].)

Die Verf. beobachteten, daß gewisse Lösungen von technisch reinem Kautschuk in käuflichem neunzigprozentigen Benzol, die einige Zeit mit Blei in Berührung standen, dunkle Farbe annahmen, und zwar begann die dunkle Färbung zunächst an der Bleioberfläche und diffundierte nach und nach durch die Lösung. Reines, schwefelkohlenstofffreies Benzol zeigte diese Erscheinung nicht, während neunzigprozentiges Benzol, das gewöhnlich Schwefelkohlenstoff enthält, die Verfärbung zeigte. Ebenso konnte die Färbung durch Zusatz kleiner Schwefelkohlenstoffmengen zu reinstem Benzol hervorgerufen werden. Noch schneller bildete sich die Färbung beim Eintauchen von Blei in eine Lösung von Kautschuk in Schwefelkohlenstoff. Es erschien den Verf. wahrscheinlich, daß die tiefbraune merklich opalisierende Lösung eine kolloidale Lösung von Bleisulfid, mit Kautschuk als Schutzkolloid, sei. Beim Verdampfen solcher Lösungen bleibt ein Rückstand von schwarzgefärbtem Kautschuk, der bei Behandlung mit konzentrierter Salzsäure Schwefelwasserstoff abgibt. Beim Behandeln der dunklen Lösung mit konzentrierter Salzsäure verschwindet die braune Farbe, vermutlich durch Umwandlung des Bleisulfids in Bleichlorid. Im Verlauf der Untersuchung beobachteten die Verfasser, daß die Bildung des kolloidalen Sulfides durch die Gegenwart von Alkohol beschleunigt wurde. Die Verfasser fassen ihre Versuche folgendermassen zusammen: 1. Die Färbung ist am tiefsten in den Lösungen mit 2% Kautschuk; 2. Die Bildung des Sulfides ist ausgesprochener bei höherem Gehalt an Schwefelkohlenstoff; 3. Die Bildung des Sulfids nimmt mit wachsendem Alkoholgehalt zu; 4. Bei einem Gehalt von nur 0,5% Kautschuk hört die Sulfidbildung fast gänzlich auf. Bei Abwesenheit von Kautschuk tritt dieselbe bei reinem Benzol überhaupt nicht auf. Danach wirkt der Kautschuk als Schutzkolloid und ermöglicht die Dispersion des Sulfides in den Benzol-Schwefelkohlenstoffgemischen. Aehnliche Erscheinungen wurden bei Kupfer und Quecksilber konstatiert.

Der synthetische Kautschuk Perkins und dessen Ausgangsmaterial „Fernbachs Fuselöl". (Gummizeitung **26**, S. 1631—1632 [1912].)

Das Urteil eines Fachmanns über den Prospekt der „Synthetic Products Company Limited."

W. A. Ducca: Methoden zur Bestimmung des Kautschukgehaltes in Rohkautschuk und vulkanisierten Produkten. (India Rubber Journ. 1912, S. 1105 und 1147.)

Kurze Besprechung der in der Literatur vorgeschlagenen direkten Bestimmungsformen des Kautschukgehaltes in Rohkautschuk und vulkanisierten Produkten. Die vom Verfasser vorgenommenen Analysen nach dem Hübenerschen Verfahren ergaben durchgängig zu hohe Werte. Er hält es für unmöglich, das Tetrabromid durch einfaches Waschen mit heißem Wasser vom Ueberschuß an Brom zu befreien.

F. Ahrens: Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloidalen Natur des Kautschuks. (Chemiker-Zeitg. 1912, S. 505.)

A. Wagner: Ein Beitrag zur Kenntnis der kolloidalen Natur des Kautschuks. (Chemiker-Zeitg. 1912, S. 853.)

E. Marckwald und F. Frank: Ueber ostafrikanische Plantagenkautschuke. (Gummiztg. **26**, S. 1666—1671 [1912].)

Die Veröffentlichung enthält eine eingehende Untersuchung von 41 Plantagenkautschuken, die nach verschiedenen Koagulationsverfahren hergestellt waren.

Perkin: Synthetischer Kautschuk. (India Rubber Journ. 1912, S. 1310.)

Die Regeneration von vulkanisiertem Kautschuk. (India Rubber Journ. 1912, S. 1311.)

Die Herstellung gummi-elastischer Gewebe. (Gummiztg. **26**, S. 1795—1797 [1912].)

Ueber Fabrikation von Kautschuk-Schwämmen. (Gummiztg. **26**. S. 1797 [1912].)

Beiträge zur Geschichte der Gummi- und Guttapercha-Industrie. Die Einführung der Guttapercha in die Elektrotechnik. (Gummiztg. **26**, S. 1844—1847 [1912].)

Ueber neue guttaliefernde Pflanzen von der Goldküste. (Gummiztg. **26**, S. 1849—1850 [1912].)

Kautschuk von Cryptostegia grandiflora. (Gummiztg. **26**, S. 1850 [1912].)

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

D. R.-Patent 251100 vom 7. VI. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung der Chloranlagerungsprodukte von olefinischen Kohlenwasserstoffen. Es ist bekannt, daß die olefinischen Kohlenwasserstoffe, z. B. die Alkylene C_nH_{2n}, zwar glatt Brom anlagern, daß aber die Addition von Chlor stets mit erheblicher Bildung von Substitutionsprodukten der Alkylene verbunden ist. Es wurde nun im Sufurylchlorid ein Mittel gefunden, ohne nennenswerte Bildung von Substitutionsprodukten Chlor an die doppelte Bindung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe anzulagern. Die frei werdende schweflige Säure bleibt zunächst in dem Reaktionsprodukt gelöst und kann nach dem Abgasen wieder zur Darstellung von Sulfurylchlorid benutzt werden. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe kann sehr heftig sein und muß in solchen Fällen durch Kühlen gemildert werden, das Optimum der Reaktionstemperatur ist für jeden Kohlenwasserstoff besonders festzustellen.

D. R.-Patent 251216 vom 13. V. 1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isopren. Leitet man das as-Dimethylallen bei höherer Temperatur und, um die Bildung polymerer Kohlenwasserstoffe nach Möglichkeit zu vermeiden, zweckmäßig im Vakuum, über geeignete Kontaktstoffe, so tritt eine Verschiebung der Doppelbindungen im Molekül ein und es lagert sich das Dimethylallen in das isomere Isopren um. Als für diese Umsetzung besonders geeignet haben sich Tonerden verschiedener Herkunft und tonerdehaltige Materialien erwiesen. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 250690 vom 12. IX. 1909. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kautschuck. Es wurde die technisch äußerst wertvolle Beobachtung gemacht, daß man durch Erhitzen von synthetischem Isopren in recht guter Ausbeute ein Produkt erhält, das nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften von natürlichem Kautschuk nicht zu unterscheiden ist. Die Temperatur kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken, doch entstehen, wenn man weit über 200° hinausgeht, leicht größere Mengen von Terpenen. Bei Ausführung der Reaktion können dem Isopren auch indifferente Verdünnungs- oder Lösungsmittel oder katalytisch wirkende Agenzien neutraler, alkalischer oder saurer Natur zugesetzt werden. Beispiel 1. 200 Teile Isopren werden im Autoklaven 10 bis 12 Stunden auf 200° erhitzt. Es hat sich dann eine sehr zähe und elastische, noch klebrige Masse gebildet. Durch Durchleiten von Wasserdampf verliert die Masse ihre Klebrigkeit und geht in eine von natürlichem Kautschuk nicht zu unterscheidende Substanz über. K.

D. R.-Patent Nr. 250736 vom 18. VI. 1910. Dr. Leon Lilienfeld in Wien. Verfahren, um Schichten, Massen oder Fäden aus ungereinigter oder gereinigter Viskose (Zellulosexanthogenat) weich, geschmeidig und elastisch zu machen. Den Massen aus ungereinigter oder gereinigter Viskose (Zellulosexanthogenat) bezw. ihren Salzen oder Derivaten bei Ab- oder Anwesenheit von Pigmenten, Füllstoffen, anderen Binde- oder Klebmitteln, sowie anderen weichmachenden Stoffen wird ein Zusatz der in Wasser unlöslichen, in Lösungsmitteln für Fette oder Fettsäuren löslichen, in den Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren (z. B. Türkischrotöle, Türkonöle usw.) enthaltenen Fettsäuren bezw. Fettsäuregemische gegeben. An Stelle der bezeichneten Fettsäuren bezw. Fettsäuregemische können auch die den zur Darstellung der Ammonium- oder Alkaliverbindungen der Fettsulfosäuren verwendeten Fette bezw. Fettsäuren entsprechenden, in beliebiger Weise hergestellten Polysäuren, z. B. Polyrizinolsäure, verwendet werden. Beispiel: 100 Gewichtsteile Rohviskose, 10 bis 20prozentig und 10 bis 60 Gewichtsteile Polyrizinolsäure, (welche gemäß einem der oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde) für sich oder in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- oder Ammoniumsalze (Seifen) werden gut zusammengemischt oder zusammengeknetet und dann diese Mischung für sich oder in Mischung mit Zusätzen, wie anderen weichmachenden Mitteln (z. B. Glyzerin o. dgl.), Farbstoffen, Pigmenten, Füllstoffen, dazu verwendet, um auf Stoff- oder Faserbahnen aufgetragen zu werden oder aus der Mischung selbst plastische Massen oder Fäden in bekannter Weise herzustellen. Die Fixierung der so erzielten Schichten, Fäden oder Massen wird in der Weise vollzogen, daß man die Gebilde entweder feucht oder nach vorherigem Trocknen durch Säure- oder Salzbäder oder Säure- und Salzbäder führt oder sie durch Dampf oder durch trockene Hitze oder auch durch Ablagern u. dgl. unlöslich macht. Bei der Auswaschung soll zweckmäßig dafür Sorge getragen werden, daß die Produkte, bevor sie in das Waschwasser kommen, durch ein Säurebad neutralisiert werden, damit die durch das Alkali der Viskose gebundene Polyfettsäure in Freiheit gesetzt wird. K.

D. R.-Patent Nr. 251259 vom 28. V. 1911. Leon Louis Théodore Labbé in Asières, Seine. Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes aus Eiweißstoffen, wie z. B. Gelatine oder Kasein bzw. einem Gemisch dieser Stoffe. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft

der eiweißhaltigen Körper, die Kieselsäure aus ihren Lösungen in Form einer im Wasser nicht löslichen eiweißhaltigen Silikatgallerte auszufüllen. Die Kieselsäure hat vor dem Gummilack den Vorteil, daß sie dem Endprodukt größere Widerstandsfähigkeit und Härte verleiht, sodann sich dem Endprodukt in größerer Menge einverleiben läßt, ohne seiner Durchsichtigkeit Eintrag zu tun, und daß sie billiger ist. Um das eiweißhaltige kolloidale Silikat zu gewinnen, kann man wie folgt verfahren: Man stellt eine Kiesellösung in der Weise her, daß man zu einer verdünnten Lösung eines Alkalisilikats Salzsäure in großem Ueberschuß zusetzt, die die Kieselsäure in Lösung erhält. Dieser Ueberschuß ist notwendig, weil sonst die Kieselsäure als Gallerte ausgefällt würde. Sodann stellt man eine Kieselsäuregallerte her, indem man die Lösung des Alkalisilikats mit der zum Ausfällen der Kieselsäure gerade hinreichenden Menge Salzsäure versetzt, worauf man die gewonnene Gallerte mit Glyzerin behandelt und kocht. Zur Herstellung einer Gelatinelösung erhitzt man 25 g Gelatine mit 100 g Wasser im Wasserbad bei ungefähr 65° und setzt nach und nach 5 g Essigsäure und 2 g Bergalaun zu. Will man an Stelle der Gelatine Kasein verwenden, so bedient man sich des Borax als Lösungsmittel. Gute Mengenverhältnisse sind: 15 g Kasein, 100 g Wasser und 10 g Borax. Unter Umständen können auch Gemische von Kasein und Gelatine benutzt werden. Die in der vorstehend beschriebenen Weise erhaltene Kieselsäurelösung wird mit der Gelatine- oder Kaseinlösung verrührt, worauf man durch Zusatz von Aetzalkali oder von Ammoniak die Säure abstumpft. Um auf diesem Wege eine eiweißhaltige Kieselgallerte zu erhalten, ist es nötig, daß das Gewicht der in der Lösung befindlichen Kieselsäure mindestens 10 Prozent des Gewichts der Gelatine oder des Kaseins ausmacht. Auf diese Weise erhält man eine konsistente Gallerte, die eine große Menge Wasser zurückhält. Dieses wird je nach der Art des zu erlangenden Endproduktes mit absolutem Alkohol ganz oder zum Teil entfernt. Der so gewonnenen Gallerte verleibt man alsdann mit Hilfe eines Kneters die durch Ausfällen erhaltene Kieselsäuregallerte ein, bis eine homogene Masse entsteht, die durch Behandeln mit einem geeigneten Stoffe (Formaldehyd, Alaun oder Aluminiumazetat oder einem ähnlichen Stoffe) unlöslich gemacht wird. Man läßt im Wasserbad stehen und bringt sie, wenn sie die erforderliche Konsistenz erlangt hat, bis zur vollständigen Trocknung in einen Trockenraum. Nach dem Trocknen und Komprimieren erhält man einen Zelluloidersatz, der unverbrennlich, sehr widerstandsfähig und von großer Härte ist und dem man je nach der Menge zugesetzten Glyzerins jede beliebige Biegsamkeit verleihen kann. K.

D. R.-Patent Nr. 251 370 vom 3. III. 1911. **Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.** Verfahren zur Darstellung von kautschukähnlichen Produkten. Es wurde gefunden, daß die Polymerisation von Isopren und seinen Homologen zu kautschukartigen Produkten durch sehr geringe Mengen von Schwefel eine bedeutende Beschleunigung erfährt. So erhöht z. B. ein Zusatz von 0,2 Prozent Schwefel die Ausbeute an Rohkautschuk aus Isopren etwa auf das Doppelte und selbst darüber, während mit 2 Prozent Schwefel in schlechter Ausbeute ein schmieriges Produkt entsteht, welches auch durch wiederholtes Umlösen aus Benzol nicht fest zu erhalten ist. Der günstigste anzuwendende Prozentsatz des Schwefels bei den verschiedenen Polymerisationsbedingungen ist jeweils durch Vorversuche zu ermitteln. Beispiel. 500 Gewichtsteile Isopren werden mit 1 Gewichtsteil = 0,2 Prozent fein gepulvertem Schwefel (Schwefelblumen) versetzt und in einem geeigneten Autoklaven 5 Tage auf etwa 100° erwärmt. Der Druck beträgt etwa 6.5 Atm. Das alsdann noch vorhandene unveränderte Isopren wird mit Wasserdampf abgeblasen, wobei der Kautschuk als weisse elastische Masse hinterbleibt. K.

D. R.-Patent Nr. 251 371 vom 7. VIII. 1910. **Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M.** Verfahren zur Herstellung faktisähnlicher Produkte. Es hat sich herausgestellt, daß man zu faktisähnlichen Produkten gelangt, wenn man trocknende Oele zunächst durch Behandlung mit Luft, Sauerstoff oder Ozon in bekannter Weise oxydiert und die so erhaltenen Produkte in der Kälte oder bei schwacher Wärme mit nicht oxydierend wirkenden anorganischen oder organischen Säuren behandelt. Das Verfahren gestaltet sich beispielsweise wie folgt: I. Beispiel: 100 kg Leinöl werden mit einem Luftstrom bei 140 bis 160° geblasen, bis die Viskosität des Oeles nach Engler etwa 80 bei 100° C. beträgt. Darauf werden 10 kg Schwefelsäure von 1,4 spez. Gew. in das Oel hineingerührt. Nach kurzem Rühren verdickt sich das Oel und erstarrt schließlich zu einer festen, elastischen, nicht klebenden Masse. Das Reaktionsprodukt wird zerkleinert, durch Waschen von der Schwefelsäure befreit und getrocknet. II. Beispiel: Chinesisches Holzöl wird in gleicher Weise, wie im I. Beispiel angegeben, eingedickt und darauf mit 20 Prozent Eisessig versetzt. Der Vorgang spielt sich genau so ab, wie in dem vorhergehenden Beispiel. Wird stark verdünnte Säure genommen, so verläuft der Prozeß naturgemäß langsamer als bei Anwendung konzentrierter Säuren, ebenso wie auch Schwefelsäure und Salzsäure viel schneller wirken als organische Säuren. An Stelle der Säuren können auch wässerige Lösungen anorganischer sauer reagierender Salze als Zusatz verwendet werden. So erhält man mit Natriumbisulfat usw. Produkte, die den mit Säuren hergestellten gleichen. Ebenso können wasserlösliche sauer reagierende Salze organischer Säuren verwendet werden. K.

D. R.-Patent Nr. 251 372 vom 7. VI. 1910. **Celluloid Company in New-York:** Verfahren zur Herstellung fast geruchloser zelluloidähnlicher Massen. Nach dem Verfahren wird zweckmäßig Nitrozellulose in einer Mischung von Benzylbenzoat mit einem oder mehreren anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Holzgeist, Amylazetrat o. dgl., gelöst oder erweicht. Natürlich muß die verwendete Nitrozellulose genügend löslich und das flüssige Lösungsmittelgemisch muß derart zusammengestellt sein, daß es Nitrozellulose leicht auflösen kann. Versuche haben gezeigt, daß die Biegsamkeit des Endproduktes von der Menge des verwendeten Benzylbenzoates abhängt. Für harte Verbindungen gibt ein Zusatz von 20 Teilen Benzylbenzoat zu 100 Teilen Nitrozellulose ausgezeichnete Ergebnisse. Für sehr biegsame Verbindungen nimmt man bis zu 150 Teilen Benzylbenzoat auf 100 Teile Nitrozellulose. Indessen beschränkt sich die Erfindung nicht auf die hier angegebenen Mengenverhältnisse. Diese können vielmehr je nach dem gewünschten Zweck wechseln. Die neue Verbindung kann in Formen fester Massen oder viskoser Lösungen hergestellt werden; es können ferner Farbstoffe oder andere Stoffe, je nach dem Verwendungszweck, zugesetzt werden. Das Mischen der Stoffe und die weitere Verarbeitung der Mischung wird in bekannter Weise vorgenommen. Es ist jedoch zu beachten, daß Benzylbenzoat weniger Lösungskraft als Kampfer besitzt, und daß daher ein Zusatz anderer Lösungsmittel die Herstellung der Masse unterstützt. Benzylbenzoat ist allerdings auch nicht ganz geruchlos. Es hat sich indessen gezeigt, daß Verbindungen von Nitrozellulose mit Benzylbenzoat nach vollständigem Trocknen so gut wie geruchlos sind. Der nach dem Verfahren hergestellte Stoff ist in der Wärme plastisch und läßt sich leicht in der gewöhnlichen Weise schneiden, schnitzen, biegen und polieren. Da der neue Stoff fast geruchlos ist, weisen die aus ihm hergestellten Gegenstände gegenüber den aus den bekannten Pyroxylinverbindungen erzeugten wesentliche Vorteile, außerdem aber alle günstigen Eigenschaften derselben auf. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54 240. **Dr. Amandus Bartels in Harburg a. E.** Verfahren zur Herstellung hornartiger Massen aus Kasein. Zusatzpatent zu Patent Nr. 53 146. Das Kasein wird mit Härtemitteln (insbesondere Hexamethylentetraminlösung) und Glyzerin zusammen verknetet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54 262. **Kautschukgesellschaft Schön & Co. in Harburg a. E.** Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus harzhaltiger Rohware. Die Rohware wird mit Phenol, Kresol oder anderen hydroxylsubstituierten Benzolabkömmlingen oder deren Gemischen z. B. Kreosot zwecks Auslösung der Harze behandelt. Zweckmäßig wird das Lösemittel als Hydrat, d. i. in mit Wasser gesättigtem Zustande verwendet. Zum Tiefhalten der Temperatur und zur gleichzeitigen Entfernung von Nebenbestandteilen wird dem Lösemittel ein über die Hydratbildung hinausgehender Zusatz von Wasser gegeben. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54 512. **Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld.** Verfahren zur Herstellung zelluloidähnlicher Massen aus Zellulose-Formiaten oder Phosphoformiaten. Zelluloseformiate oder Phosphoformiate werden aus ihren Lösungen in Ameisensäure durch aliphatische Alkohole oder deren Ester oder durch Gemische solcher Körper in Kohlenwasserstoffen ausgefällt und die Niederschläge nur nach teilweiser oder gänzlicher Entfernung der eingeschlossenen Säure in der für Zelluloid üblichen Weise mit Kampfer oder Kampferersatzmitteln zu festen, elastischen Körpern verarbeitet. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54 719 (Zusatz zum österreichischen Patent Nr. 47 237). **Dr. Leon Lilienfeld in Wien.** Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Die nach dem Verfahren des Stammpatentes hergestellten harzähnlichen Körper werden mit gasförmigem oder gelöstem Formaldehyd behandelt oder das Verfahren des Stammpatentes wird in Gegenwart von Formaldehyd ausgeführt, wodurch die Produkte einen höheren Schmelzpunkt und Härtegrad erhalten. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54 720. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.** Verfahren zur Darstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. Butadien, seine Homologen und Analogen werden der Einwirkung der Metalle der Alkali- oder Erdalkalireihe, ihrer Mischungen, Legierungen oder Amalgame ausgesetzt. K.

Französisches Patent Nr. 441 477. **Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.** Verfahren, um die Glutination und Verharzung kautschukartiger Substanzen zu verhindern. Man behandelt die durch Polymerisation von Erythren und seinen Homologen und Analogen erhältlichen kautschukartigen Substanzen mit alkalisch reagierenden Lösungen (Ammoniaklösungen, Dimethylaminlösungen). K.

Französisches Patent Nr. 441 551 **Jaques Delpech.** Verfahren zur Wiedergewinnung flüchtiger bei der Herstellung plastischer Massen aus Nitrozellulose angewandter Lösungsmittel. Man taucht die plastischen Massen in wässerige Lösungen hygroskopischer Salze und destilliert alsdann die darin absorbierten flüchtigen Lösungsmittel ab. K.

Französisches Patent Nr. 441 568 **Conrad Beyer.** Verfahren, um die Elastizität von Kautschukgegenständen zu konservieren. Man behandelt diese Gegenstände mit Terpentinöl oder solcher enthaltenden Substanzen, besonders mit einer wässerigen Terpentinölemulsion. K.

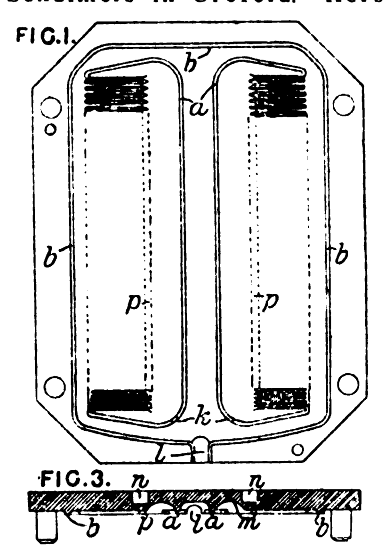
Französisches Patent Nr. 442 331. **Konrad Beyer.** Verfahren, die Elastizität von Kautschukgegenständen

zu konservieren. Man behandelt den Kautschuk mit Terpineol oder solches enthaltenden Substanzen, insbesondere mit einer wässerigen Terpineolemulsion. K.

Britisches Patent Nr. 6031/1912. Béla Lach in Wien. Verfahren zur Herstellung einer Masse aus Holzmehl und dergl. Holzmehl wird zuerst mit Alkalilösung zwecks Extraktion der Harz- und Gummisubstanzen behandelt. Dann fällt man aus den erhaltenen Extrakten mittels verdünnter Säuren die genannten Substanzen, die in einem geeigneten Mittel suspendiert und mit dem extrahierten Holzmehl gemischt werden. Hierauf preßt man das Lösungsmittel aus dem Gemisch heraus. K.

Britisches Patent Nr. 8402/1912. Französisches Patent Nr. 442710. Gottfried Gottlieb Diesser in Zürich. Verfahren zur Herstellung von elastischen unlöslichen Eiweißprodukten. Zu der Lösung von Eiweiß in Ameisensäure gibt man Kondensationsprodukte aus Phenol und Aldehyd. K.

Britisches Patent Nr. 9268 v. J. 1911. Vinzenz Paul Schülmers in Crefeld. Herstellung von Kämmen aus Zelluloid. Kämme mit hohlem Rücken und vollen Zähnen werden aus zwei Zelluloidplatten hergestellt, die in einer Form gepreßt und aufgeblasen werden. Die erhitzten Zelluloidplatten werden zwischen Formen gelegt, von denen in Fig. 1 und 3 eine Platte dargestellt ist. Diese werden sodann zusammengepreßt und schneiden die Stücke mittels der Schneidkanten a, b aus. Zwischen die Zelluloidplatten wird nunmehr Dampf oder heiße Luft eingelassen, die durch Kanäle k und l eintritt und das Zelluloid in die Gravierungen der Form treibt. Die zwischen Zelluloid und Form befindliche Luft kann durch Bohrungen m, n entweichen. Bei Entfernung des Vorsprunges p werden auch die Kammzähne an der Basis hohl. H.



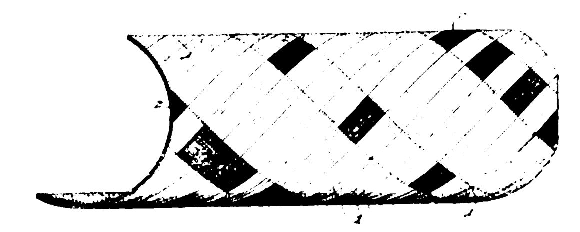
Britisches Patent Nr. 12233/1912. Samuel Blok in Haag und Salomon Benima in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung eines Kautschukfüllmittels. Man kocht Fisch oder ein anderes Wassertier in Wasser, bis die löslichen Bestandteile darin abgeschieden sind, worauf man die Lösung entfernt und den unlöslichen Rückstand trocknet und zerkleinert, nachdem man ihn mit einem geeigneten Konservierungsmittel behandelt hat. K.

Britisches Patent Nr. 13823/1911. Sydney Ingrams in Walton-on-the-Naze und Francis Emil Searles Lindley. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk. Durch den in Tropfenform oder zerstäubtem Zustande befindlichen Milchsaft wird Rauch hindurchgesaugt in einem hierzu geeigneten Apparat. K.

Britisches Patent Nr. 13824/1911. Sydney Ingrams in Walton-on-the-Naze und Francis Emil Searles Lindley in Godstone. Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk. Der Kautschukmilchsaft wird der Einwirkung des Rauches in einer Anzahl getrennter Träger (Rollen), die in die und aus der Rauchkammer herausgelangen und je eine dünne Schicht von ungefälltem Milchsaft enthalten. K.

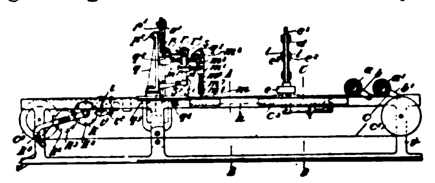
Britisches Patent Nr. 16111/1911. Continental Caoutschouc und Gutta-Percha-Compagnie in Hannover. Futter für Rohre und dergl. Zum Füttern von Seewasser leitenden Rohren oder anderen Hohlkörpern wird ein Gemisch von Guttapercha oder Gummileim und bituminösen Substanzen verwendet und das Gemisch in flüssigem Zustand in und auf die Rohre aufgebracht. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1024915. Lawrence A. Subers in Cleveland. Einlagestoff für Schläuche, Platten usw. Der Stoff wird aus Fäden oder Schnüren 1 gebildet, die mit Kautschuk überzogen und parallel nebeneinander, bei Schläuchen in



Schraubenwindungen, angeordnet sind. Senkrecht zu den Schnüren verlaufen Bänder 2 aus weitmaschigem kautschukiertem Gewebe, die mit den Schnüren verflochten sind. Die Anordnung beider Fadengruppen kann eine sehr verschiedene sein, an Stelle der Bänder 2 können ebenfalls Schnüre verwendet werden. Zur Herstellung des Stoffes in Schlauchform dienen besondere Vorrichtungen, welche die Fäden in der gewünschten Anordnung um einen Dorn wickeln. H.

Amerikan. Patent Nr. 1025122. Hugo Cassirer in Charlottenburg. Maschine zur Herstellung von Schweißblättern aus Kautschuk. Zwei von Rollen a, a' sich abwickelnde Kautschukplatten werden mittels eines endlosen Bandes c ruckweise über den Maschinentisch gezogen. Im Augenblick des Stillstandes wird ein Stanzmesser e auf das Band gesenkt, schneidet die wenig gekrümmte Begrenzung des Schweißblattes aus und preßt gleichzeitig



die Schnittkanten beider Kautschukplatten zusammen, so daß sie fest aneinander haften. Bei weiterem Vorwärtsgang gelangen die Platten unter ein Kreismesser m, das an einer Führung derart geführt wird, daß es die konvexe Kante des Schweißblattes ausschneidet. Das Messer m wird in beliebiger Weise stark erhitzt und führt den Schnitt sehr schnell aus, es findet demgemäß keine Vereinigung der Schnittränder statt, so daß die Schweißblätter zur Vulkanisation fertig der Maschine entnommen werden können. H.

Amerikanisches Patent Nr. 1025217. Edwin Taylor in Farmingdale (New-York). Verfahren zur Herstellung einer ein vulkanisiertes Oel enthaltenden Masse. Man mischt unter Erhitzen ein vulkanisiertes Oel, ein nitriertes Oel, Nitrozellulose und eventuell Ton. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1025268. Emile Hemming in Passaic (New-Jersey). Verfahren zur Herstellung einer Isoliermasse. Man mischt und erhitzt Asbest, Kohlenteer und den nicht flüchtigen Rückstand vom Anthrazenöl. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1027121. Byron B. Goldsmith in New York. Gehärtete Eiweißmasse. Zuerst wird das Eiweiß (Glutin) mit einem Härtemittel (Formaldehyd) behandelt und dann das Produkt mit dem erweichenden Stoff (β-Naphthol, α-Naphthol, Benzolsäure, Phenol, Kresol usw.) gemischt, erhitzt und gepreßt. Es resultiert eine thermoplastische Masse. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1027122. Byron B. Goldsmith in New York. Gehärtetes Kasein. Anwendung des Verfahrens gemäß dem amerikanischen Patent Nr 1027121 zur Herstellung einer thermoplastischen Masse aus Kasein. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1027794. Jonas W. Ailsworth in East Orange (New Yersey) Verfahren zur Herstellung schmelzbarer Phenolharze. Man läßt auf ein Phenol Formaldehyd in Gegenwart einer kleinen Menge eines Kondensationsmittels einwirken und erhitzt das erhaltene unschmelzbare Produkt mit einem Phenol in einem geschlossenen Kessel. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1030651. Robert Derry in Singapore. Verfahren bzw. Vorrichtung zum Koagulieren von Kautschukmilch. Die Vorrichtung besteht aus einer Kammer, in der der Milchsaft in dünner Schicht der Einwirkung von Hitze und Rauch ausgesetzt wird. K.

Amerikanisches Patent 1031505 Marcus P. Andrews in Petersburg. Verfahren zur Herstellung künstlicher Blöcke. Holzmehl oder dgl. wird mit überhitztem Dampf getrocknet, dann in eine Atmosphäre von trockenem Dampf, der ein Konservierungsmittel (Kreosot) enthält, gebracht bis das Letztere von dem Holz aufgenommen worden ist. Dann führt man das Holz durch ein Bindemittel (Asphalt), worauf man das Gemisch formt und kühlt. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1031837 Arnaldo Caroselli in Flörsheim a. M. Verfahren zur Herstellung eines kautschukähnlichen Produktes. Man unterwirft oxydierte Oele (z. B. Rizinusöl) der Einwirkung von Aldehyden (Formaldehyd) in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Säure). Das so erhaltene Produkt kann verseift werden. Eventuell läßt man die Einwirkung der Aldehyde auf die oxydierten Oele in Gegenwart eines Phenols (Naphtol) oder Eiweißstoffes (Kasein, Milch, Blut) und eines Kondensationsmittels vor sich gehen. K.

Amerikanisches Patent Nr. 1032428 Georges Reynaud in Paris. Verfahren zur industriellen Darstellung von künstlichem Kautschuk. Man läßt auf Terpentin in Gegenwart eines Absorptionsmittels (nicht vulkanisierter Kautschuk) Schwefelsäure von immer steigender Konzentration einwirken. K.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 98. Gewaschener Rohgummi (sogenannter Plantagengummi). Zollfrei. Die Warenprobe stellt sich als ein etwa 2 Millimeter dickes, rundes Blatt aus elastischem Gummi dar. Sie besteht nach Sachverständigengutachten aus gereinigtem Rohgummi. Die Flächen des Blattes zeigen eine gewebeähnliche Riefelung, außerdem sind einige Buchstaben eingepreßt. Es handelt sich nach den von Sachverständigen bestätigten Angaben des Fragestellers

um Rohgummi, der gewaschen, getrocknet und durch Pressen für den Versand in Blätterform gebracht ist. Die Ware ist nach der Tarifnummer 98 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gummi" Ziffer 2 und Stichwort „Kautschuk" Ziffer 1. Verwendungszweck: Herstellung von Gummiteig. Herstellungsland ist Indien. Die Angabe über die Beschaffenheit der Ware ist durch eine von der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle vorgenommenen Untersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 156. Knochen. Zollfrei. Durch Auskochen entfettete und in der Querrichtung in einzelne, etwa 10—12 Zentimeter lange Teile zerschnittene rohe Tier-(Bein) Knochen, ohne weitere Bearbeitung. Derartige Knochen sind nach der Tarifnummer 156 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Knochen" Ziffer 1. Verwendungszweck: Herstellung von Drechslerarbeiten. Herstellungsländer: Vereinigte Staaten von Amerika, Kuba, Brasilien, La Plata-Staaten, England.

Tarifnummer 174. Klebepulver. Zollsatz 18 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Klebepulver bezeichnete Ware ist ein weißliches Pulver, das, mit Wasser angerührt, als Tapetenkleister verwendet werden soll. Die chemische Untersuchung ergab: 11,84 Proz. Wasser, 0.58 Proz. Asche, 87.58 Proz. organische Bestandteile (verquollene, zerkochte Stärke). Von letzteren sind 11,62 Proz. wasserlöslich. Die Ware besteht aus getrockneter und in Pulverform gebrachter, gequollener, teilweise löslich gemachter Stärke. Sie ist als getrockneter Stärkekleister zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Stärkekleister". Herstellungsland ist Holland.

Tarifnummer 386. Algor-Kesselsirup. Zollsatz 40 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Algor-Kesselsirup bezeichnete Ware ist eine schmutziggraugrüne, dicke, nach Seetang riechende Flüssigkeit. Nach der quantitativen chemischen Untersuchung besteht die Ware aus: 91,91 Proz. Wasser, 4,36 Proz. organischen Stoffen, 3,73 Proz. Mineralstoffen. Die Mineralstoffe bestehen in der Hauptsache aus Soda (2,78 Proz.) und aus anorganischen Bestandteilen des Pflanzenauszuges (0,95 Proz.), die organischen Bestandteile aus einem schleimigen Auszuge von Seepflanzen (Algen, Tangen und dergleichen), Weingeist und Aether sind nicht nachweisbar. Die Ware stellt sich hiernach als ein mit Wasser gewonnener Auszug aus pflanzlichen Stoffen dar. Der Zusatz von Soda bleibt als unerheblich außer Betracht. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kesselsteingegenmittel", Absatz 2, sowie Stichwort „Auszüge" Ziffer 2d und Anmerkung 1. Verwendungszweck: Reinigung des Speisewassers für Dampfkessel. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 602. Tischmesser aus Stahl mit Heften aus Nachahmungen von Elfenbein. Zollsatz 250 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware besteht aus einem Tischmesser mit einer Stahlklinge und einem Hefte aus Zellhorn, das nach der Angabe des Fragestellers noch mit anderen unbekannten Stoffen vermischt ist. Die Hefte zeigen eine weißlichgelbe Färbung und besitzen außerdem an den Hauptflächen die dem Elfenbein eigentümliche Maserung. Waren von dieser Beschaffenheit sind als Tischmesser aus Stahl mit Heften aus Nachahmungen von Elfenbein zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Messer" Eingang, Stichwort „Elfenbein" Anmerkung und Stichwort „Elfenbeinware". Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 640. Einfuhr von Galalithknöpfen unter irreführender Bezeichnung. Bei einer preußischen Zollstelle sind kurz nacheinander aus Gablonz a. N. in Böhmen mehrere Postpakete mit der Inhaltserklärung „Glasknöpfe" eingegangen, die außer Glasknöpfen auch noch auf Pappkartons aufgenähte, genau wie die Glasknöpfe aussehende Knöpfe aus Galalith enthielten. Galalithknöpfe unterliegen, sofern sie nicht als Nachahmungen höher belegter Waren anzusehen sind, nach der Tarifnummer 640 einem Zolle von 200 M. für einen Doppelzentner. Sie sind von Glasknöpfen leicht dadurch zu unterscheiden, daß sie sich schneiden lassen. Die Wiederholung ähnlicher Täuschung erscheint nicht ausgeschlossen.

Tarifnummer 239. Synthetisches Terpentinöl Terebinto. Zollsatz 6 M. für einen Doppelzentner. Eine farblose, leicht bewegliche, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit, welche als Terpentinölersatz zur Herstellung von Farben, Lacken benützt werden soll. Die chemische Untersuchung ergab folgendes: Dichte bei 15° C. 0,812. Bei der fraktionierten Destillation gingen über: bis 150° C. 3 Raumteile in 100, von 150 bis 180° C. 23,5 Raumteile, von 180 bis 210° C. 20,0 Raumteile, von 210 bis 240° C. 15,0 Raumteile, von 240 bis 270° C, 12,0 Raumteile, von 270 bis 300° C. 7,0 Raumteile in 100; flüssiger Kolbenrückstand: 19,5 Raumteile in 100, in Weingeist unlöslich. Die Ware selbst und die einzelnen Fraktionen waren in Weingeist löslich, von 210° C. an schwer löslich. Die Polarisationen ergaben bei der Ware selbst 5,5° links, bei den Fraktionen anfangs schwache Rechtsdrehung, dann Linksdrehung. Zur Gelbfärbung von 0,5 ccm der Ware war 1 ccm Bromlösung erforderlich. Bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure trat erst nach Erwärmung eine geringe Reaktion ein. Hiernach liegt ein Gemisch von nicht schmierölartigem Mineralöl (Kohlenwasserstoffen der Mineralölreihe) mit terpentinartigen Kohlenwasserstoffen vor, wobei das Mineralöl überwiegt und als allein zollpflichtiger Bestandteil gemäß Vorbemerkung 9 Absatz 3 des Warenverzeichnisses für die Behandlung des Gemisches bestimmend ist. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1b. Herstellungsland ist Frankreich. Die Richtigkeit der Auskunft ist durch eine von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommenen Nachuntersuchung bestätigt worden.

Tarifnummer 239. Asphaltbitumen, Asphaltgoudron oder Destillationsgoudron. Zollsatz 10 M., vertragsmäßig 6 M. für einen Doppelzentner. Die als Asphaltbitumen, Asphaltgoudron oder Destillationsgoudron bezeichnete Ware ist eine feste (nicht halbfeste), pechartige, glänzende, schwarzbraune Masse. Die chemische Untersuchung ergab: 0.151 pCt. Mineralbestandteile, 23,20 pCt. in Aether unlösliche Bestandteile (Kohlenstoff), 76,64 pCt. in Aether lösliche Bestandteile (Kohlenwasserstoffe). Harze, Fett- und Harzsäuren sind in der Ware nicht enthalten. In Wasser von 100° C. schmilzt sie nicht. Durch 95 in 100 haltigem Weingeist werden nur 5,4 pCt. ölartige Erzeugnisse ausgezogen, die säurefrei waren. Bei der trockenen Destillation wurden bei einer Hitze von mehr als 400° C. 57% öligen Destillats gewonnen. Im Wasser von 15° C. sinkt die Ware nicht unter. Nach dem Gutachten des Amtschemikers läßt der erhebliche Gehalt an Kohlenstoff darauf schließen, daß sie durch starkes Erhitzen hergestellt worden ist, wobei die teilweise Verkohlung eingetreten ist. Die Ware stellt entgegen der Angabe des Fragestellers kein direktes Naturerzeugnis dar, sie ist vielmehr durch Abdestilliern leichter flüssiger Anteile aus Mineralölen entstanden. Die Ware ist als pechartiger, im Wasser nicht untersinkender Rückstand von der Destillation der Mineralöle zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Rückstände" Ziffer 3a und Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a in Vevbindung mit Teil III 70 der Anleituug für die Zollabfertigung. Verwendungszweck: Herstellung von Asphaltmastix oder ähnlichen Erzeugnissen. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 260. Wasserlösliches Mineralöl, Zollsatz 12 M., vertragsmäßig 7.50 M. für einen Doppelzentner Rohgewicht. Nach der vorgenommenen chemischen Untersuchung ist die Ware ein hochsiedendes Mineralöl, welchem etwa 7,5—8 pC. stark schwefelhaltige Alkalisalze organischer Säuren zugesetzt sind. Diese stellen sich weder als Fett- noch als Harzseifen dar, dürften vielmehr durch Neutralisation stark sulfurierter Abfallerzeugnisse der Mineralölverarbeitung gewonnen sein. Wegen des Gehalts an verseiften organischen Säuren ist die Ware als Schmiermittel der Tarifnummer 260 zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schmiermittel" Ziffer 2. Die Ware soll zum Schmieren von Maschinenteilen Verwendung finden. Herstellungsland ist Oesterreich-Ungarn.

Tarifnummer 457. Imprägnierte gefärbte baumwollene Gewebe. Zollsatz 140 Mk. für einen Doppelzentner. Das als wasserdicht bezeichnete Stoffmuster ist ein in Körperbindung hergestelltes baumwollenes Gewebe, das nach dem sogen. Millerainschen Verfahren durch Einwirkung eines chemischen Stoffes zeitlich wasserabstoßend gemacht ist, ohne dadurch seine Porosität zu verlieren. Das äußere Aussehen der Probe ist durch die Imprägnierung nicht geändert worden. Hält man sie gegen das Licht, so scheint dieses an den Bindungsstellen durch. Bei der nach der Vorschrift in der Anmerkung zu 7b des Stichwortes „Gewebe" des Warenverzeichnisses vorgenommenen Prüfung auf Wasserdichtigkeit blieb die Probe zwar länger als 6 Stunden wasserdicht, beim Verreiben eines Wassertropfens auf dem Gewebe schlägt dieser jedoch, wenn man einigemale leicht mit dem Finger auf die angefeuchtete Stelle klopft, sofort durch. Als wasserdicht im Sinne der Tarifnummer 505 kann das Gewebe deshalb zweifellos nicht angesehen werden. Sein Gewicht auf einen Quadratmeter Gewebefläche beträgt 210 Gramm. Die Probe ist gefärbt, sie enthält in der Kette und dem Schuß zusammen auf 5 mm im Geviert 46 Fäden. Gewebe dieser Art sind als nicht besonders genannte gefärbte dichte baumwollene Kleiderstoffe im Gewichte von über 80 Gramm auf einen Quadratmeter Gewebefläche mit mehr als 44 Fäden in der Kette und dem Schuß zusammen auf 5 mm im Geviert zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gewebe" Ziffer 3b 7. Die Ware soll zur Anfertigung von Regenmänteln Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 655. Einseitig glatte Zellulosepack- und Einschlagpapiere. Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 3 Mk. für einen Doppelzentner. Die vorgelegten 7 Proben sind nach einem Gutachten der großh. bad. Chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe aus Zellstoff hergestellt, einseitig geglättet, geleimt und mit einer Ausnahme (weißlich-grau) in der Masse bläulich und rötlich gefärbt. Die Papiere eignen sich nach dem Gutachten Sachverständiger zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Lösch- oder Zeichenpapier nicht, ebenso werden sie handelsüblich nicht zur Herstellung von Briefumschlägen verwendet. Papiere von Beschaffenheit der vorgelegten Proben sind deshalb als nicht unter die Tarifnummer 654 fallendes Packpapier zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier" Ziffer 3 und Anmerkung zu 2 und 3. Die Papiere sollen als Einschlagpapiere oder zur Herstellung von Papiersäcken verwendet werden.

Tarifnummer 97. Cutiloid. Zollfrei. Die Ware stellt sich als eine gelblichbraune gallertartige Masse mit eigenartigem Geruche dar. Sie besteht nach dem Gutachten der großh. bad. Chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe aus 2,5 pCt. haltenden Auflösung von Tannin (Gerbsäure) in wässrigem Pflanzenschleim (Tragasol) mit einem zur Haltbarmachung noch erforderlichen geringen Zusatz von Kresol. Der Hauptbestandteil der Ware, das Tragasol, ist seiner stofflichen Beschaffenheit nach dem Kirschgummi, Tragantgummi und Basseragummi gleichzustellen. Die Ware ist deshalb wie diese nach der Tarifnummer 97 zollfrei zu belassen.

Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gummi" Ziffer 1. Die Ware soll zur Appretur von Papier und Textilwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist England. Die von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommene Nachuntersuchung einer Probe Cutiloid hat ergeben, daß Stärke, Dextrin und Leim in ihr nicht vorhanden sind, daß sie vielmehr bei einem Wassergehalt von 95,4 pCt. in der Hauptsache Pflanzenschleim und daneben Spuren von Eiweiß und geringe Mengen Tannin enthält. Demnach bestehen gegen die Zuweisung der Ware zur Tarifnummer 97 keine Bedenken.

Tarifnummer 226. Kieselgur (Infusorienerde). Zollfrei. Die als Kieselgurerde bezeichnete Ware ist ein feines (mehlförmiges) trockenes Pulver von gelblicher Farbe. Die nur aus anorganischen Stoffen bestehende, 12,7 pCt. Wasser enthaltende Probe ist in Säuren wenig löslich. Der in Säuren lösliche Anteil besteht überwiegend aus Eisen. Mit dem Mikroskop sind die für Kieselgur charakteristischen Diatomeen deutlich erkennbar. Die Angabe des Lieferers, daß die Ware in gegrabener Infusorienerde besteht, welche einem Witterungsprozeß unterworfen und hierauf gequetscht worden ist, erscheint glaubwürdig. Auch von Sachverständigen ist bestätigt worden, daß rohe, nicht kalzinierte und nicht geschlämmte Kieselgurerde (Infusorienerde) vorliegt. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kieselgur" Absatz 1. Verwendungszweck: Herstelluug eines Wärmeschutzmittels für Dampfkessel nach Vermischung mit Asbestfasern, Leim, Mehl, Korkspänen usw. Herstellungsland ist Dänemark.

Tarifnummer 98. Gereinigter Kautschuk (Para Rubber). Zollfrei. Die braune elastische Ware besteht nach Sachverständigengutachten aus gereinigtem Kautschuk. Sie geht in tellerförmigen dünnen Scheiben von etwa 22 cm Durchmesser mit unregelmäßigem, welligem Rande ein. Die flache Tellerform hat die Ware dadurch erhalten, daß der wässrige Milchsaft der Bäume, von denen der Kautschuk gewonnen, in Tontellern aufgefangen und dann zwischen Walzen das Wasser ausgepreßt ist. Auf den Scheiben sind der Namen der Pflanzung und Unterscheidungsziffern undeutlich eingepreßt. Die Ware ist nach der Tarifnummer 98 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kautschuk" Ziffer 1. Die Ware soll zur Herstellung von Gummiwaren Verwendung finden. Herstellungsland ist Ceylon.

Tarifnummer 178, 179. Wasserlösliches Oel oder Seifenöl. In Fässern Zollsatz 275 Mk. für einen Doppelzentner, in anderen Behältnissen Zollsatz 350 Mk. für einen Doppelzentner. Eine klare rotbraune Flüssigkeit, welche nach der Angabe des Fragestellers unter Zusatz von Weingeist aus den Unterlaugen der Vaselinölreinigung gewonnen ist und als sogenanntes wasserlösliches Bohröl beim Betriebe von Bohr- und Metallschneidemaschinen dienen soll. Die chemische Untersuchung hat ergeben, daß die Ware unter anderem 33 Prozent Mineralöl, 20,5 Prozent Naphthensäuren und 4,5 Prozent Weingeist enthält und als ein Gemisch von Naphthenseifen oder sulfonierten Naphtenseifen mit Mineralöl aufzufassen ist, welches in Wasser gelöst ist und zum Zwecke der Klärung bei der Zubereitung einen Zusatz von Weingeist erfahren hat. Es handelt sich also um ein nicht besonders genanntes Gemisch, das wegen des Weingeistgehaltes wie Branntwein zu verzollen ist. Amtliches Warenverzeichnis Vorbemerkung 9 Absatz 3 und Stichwort „Branntwein" Ziffer 1 b und 2. Herstellungsland: Freihafen Hamburg.

Tarifnummer 280. Schwammpin. Zollsatz 0,80 Mk. für einen Doppelzentner Reingewicht neben der inneren Abgabe für Salz. Ein grobes, hartes Pulver von unregelmäßiger Korngröße und stumpfer brauner Farbe, das in der Hauptsache aus Kochsalz, schwefelsaurem Natron und Kaliumpermanganat besteht und offenbar aus einer gemeinschaftlichen wässerigen Lösung der einzelnen Bestandteile durch Eindampfen gewonnen ist. Die Ware ist den mechanischen Gemengen im Sinne der Vorbemerkung 9 Absatz 1 des Warenverzeichnisses gleichzustellen, wobei von den für die Zollbehandlung in Betracht kommenden Bestandteilen das in überwiegender Menge vorhandene Kochsalz als der am höchsten belegte Bestandteil die anzuwendende Tarifnummer zu bestimmen hat, weil für das Erzeugnis an sich eine besondere Tarifvorschrift nicht besteht, auch eine etwaige mechanische Aussonderung der Bestandteile untunlich wäre. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Salz" Absatz 1. Verwendungszweck: Schutz von Holz gegen Fäulnis. Herstellungsland ist Dänemark.

Tarifnummer 343. Pâte de térébenthine. Zollsatz 25 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware ist von dickflüssiger Beschaffenheit und weißlich grauer Farbe. Der Geruch ist harzig. Nach einem Gutachten der Kaiserlich-Technischen Prüfungsstelle kennzeichnet sich die Ware als ein mit Harzöl versetzter Terpentin. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Lacke" Ziffer 1. Die Ware soll zur Herstellung von Siegellack Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 603. Zellhornplatten (Schildpattnachahmung). Zollsatz 200 Mk. für einen Doppelzentner. Das Muster besteht aus einer Zellhornplatte, die sich als Schildpattnachahmung darstellt. Die eine Fläche ist roh, die andere mit Bronzelack bestrichen. Die Ware soll zu Messerheften verarbeitet werden. Der Bronzeanstrich hat den Zweck, das Durchscheinen der Niete zu verhindern. Durch das Ueberstreichen mit Bronzelack ist die Oberfläche bearbeitet (veredelt) worden. Das Muster ist deshalb als Zellhornplatte mit bearbeiteter Oberfläche (Schildpattnachahmung) zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Schildpatt" Absatz 1 und Anmerkung. Herstellungsland ist Frankreich. Als Bearbeitungsweisen für Platten aus Schildpatt und Nachahmungen davon sind in der Nummer 603 des Tarifes nur Schleifen und Polieren, nicht aber das Bronzieren genannt. Indessen mit Rücksicht darauf, daß die letztere Bearbeitungsweise zweifellos über das Schleifen und Polieren nicht hinausgeht, erscheint es angemessen, die bronzierten Platten den geschliffenen und polierten Platten tariflich gleichzustellen.

Tarifnummer 605. Zellhornplatten (Perlmutternachahmung). Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner. Es sind zwei Musterabschnitte von Zellhornplatten vorgelegt, die eine perlmutterähnliche Musterung mit irisierendem Glanze zeigen und den dem echten Perlmutter eigenen silbergrauen Ton aufweisen, und zwar das eine Muster mit grünlichem Schimmer, das andere Muster mit rötlichem Schimmer. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen sind die Muster auf beiden Seiten poliert. Beide Muster sind deshalb als polierte Platten aus Zellhorn, die sich als Perlmutternachahmungen darstellen, zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Perlmutter" Ziffer 2 und Anmerkung. Die Ware soll zur Herstellung von Messerheften, Bilderrahmen und dergleichen Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 606. Zellhornplatten (Perlmutternachahmung). Zollsatz 250 Mk., vertragsmäßig 225 Mk. für einen Doppelzentner. Das Muster besteht aus einer leicht gebogenen Zellhornplatte, die sich als Perlmutternachahmung darstellt. Auf der Innenseite der Platte ist über die ganze Fläche eine zweite dünne Zellhornplatte von bläulich-weißer Farbe aufgeklebt. Die Ware soll zu Messerheften verarbeitet werden. Dabei hat die dünne, bläulichweiße Zellhornschicht den Zweck, auf den Messergriff aufgelegt zu werden und das Durchscheinen der Niete zu verhindern. Die beiden Flächen der Platte sind poliert. Es sollen aber auch Platten mit rohen Flächen eingeführt werden. Durch das Zusammenkleben der beiden verschiedenartigen Schichten wird die Platte zu einer Ware teilweise aus Perlmutternachahmung. Für die Zollbehandlung ist es daher gleichgültig, ob die Flächen roh oder poliert sind. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Perlmutterware" Ziffer 2 und Stichwort „Perlmutter" Anmerkung. Herstellungsland ist Frankreich.

Zolltarif 655. Linkrustapapier in Rollen. Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 3 Mk. für einen Doppelzentner. Das als Linkrustapapier bezeichnete Papier ist ein ungefärbtes, nicht bestrichenes, nicht bedrucktes, auf beiden Seiten maschinenglattes Papier im Gewichte von etwa 250 Gramm auf den Quadratmeter, das nur zum geringeren Teil aus mechanisch bereitetem Holzstoff besteht. Es soll in großen, 200 bis 400 Meter langen Rollen in der Breite von 10 bis 42 Zentimeter eingeführt werden. Zur Verwendung als Druck-, Schreib-, Lösch- oder Zeichenpapier, insbesondere zur Herstellung von bedruckten oder gepreßten Tapeten oder Tapetenborten, ist es seines graubraunen Aussehens und seiner Steifheit und Brüchigkeit wegen nicht geeignet. Es soll vielmehr bei der Herstellung von Linkrustatapeten (als Unterlage für die aufzuwalzende Masse) dienen. Ohne Rücksicht auf seinen Verwendungszweck ist es als Packpapier nach der Tarifnummer 655 mit 10 Mk., vertragsmäßig 3 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig. Die 20 Zentimeter und darunter breiten Rollen unterliegen diesem Zollsatze jedoch nur dann, wenn ihre Verwendung zu dem angegebenen Zwecke nachgewiesen wird, andernfalls sind sie als Papierware nach der Tarifnummer 670 zum Satze von 15 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Papier" Ziffer 3, Anmerkung zu 2, Anmerkung zu 2 und 3 und Allgemeine Anmerkung, Stichwort „Papier- und Pappwaren" Ziffer 8 und 3. Herstellungsland ist Oesterreich. J. B.

Altes Linoleum auf der Eisenbahn. Die großherzogliche Eisenbahndirektion Oldenburg hat bei der ständigen Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen einen Antrag auf billiger Verfrachtung von altem Linoleum gestellt. In der Güterklassifikation deutschen Eisenbahngütertarifs Teil I, ist der Artikel „Linoleumabfälle" bisher nicht vorgesehen. Linoleumabfälle sind Abfälle, welche a) bei der Fabrikation des Linoleums, b) beim Verlegen des fertigen Fabrikats, c) bei Erneuerung des Linoleumbelags durch Entfernung des alten Materials entstehen. Die Abfälle zu a) sind Streifen, die beim Beschneiden der Linoleumbahnen vor ihrem Abgang aus der Fabrik entstehen. Sie kommen für die Beförderung mit der Eisenbahn kaum in Frage, da sie in der Fabrik wieder verarbeitet werden Die Abfälle zu b) sind unregelmäßige Ausschnitte aus neuem Linoleum von so geringen Abmessungen, daß sie zu dem Zweck, zu dem Linoleum verwendet wird, nicht mehr gebraucht werden können. Die Abfälle zu c) bestehen aus abgenutztem Altmaterial in mehr oder weniger großen Abrissen, die zum Belegen von Fußböden oder dergleichen ebenfalls nicht mehr verwendet werden können. Die Abfälle zu b) und c) werden in großen Betrieben (namentlich Werften) in großer Menge gesammelt und an die Fabriken gegen geringe Vergütung zurückgeliefert, um dort bei der Herstellung des Linoleums wieder Verwendung zu finden. Die einzelnen Stücke werden in der Fabrik durch Hand von der Juteunterlage und — sofern es sich um Altmaterial handelt — von den anhaftenden Klebstoffen und Schmutz befreit. Die verbleibende Korkmasse wird alsdann in ähnlicher Weise wie das eigentliche Material für die Fabrikation (der Korkabfall) auf maschinellem Wege zerrieben und mit dem neuen Material vermengt, wieder zur Linoleumfabrikation verwendet. Beim Eingang der Abfälle muß ein großer Teil, weil völlig abgenutzt, oder mit Fremdstoffen (Harz, Farbe, und dgl.) durchsetzt, als nicht mehr verwendbar aussortiert werden. Die Abfälle haben nur geringen Wert. Dieser erreicht nach der Verarbeitung annähernd die Höhe des neuen Korkmehls. Korkmehl tarifiert ebenso wie Korkabfall nach Spezial-



tarif III. Es wird deshalb beantragt, die Artikel „Linoleum altes abgenutztes und Linoleumabfälle" (Schnitzel an neuem Linoleum) gleich wie Korkabfälle etc. in den Spezialtarif III aufzunehmen. Da der Artikel Linoleumabfälle, dessen wirtschaftliche Weitverwertung vielfach wegen der Höhe der bisherigen Frachtkosten nicht lohnend war, können die Ausführungen der großherzoglichen Eisenbahndirektion Oldenburg, welche die Notwendigkeit einer Verbilligung des Frachtsatzes für Linoleumabfälle klarlegen, daher nur unterstützt und die Einbeziehung dieses Artikels in den Spezialtarif III nur empfohlen werden. Badermann.

Der neue Frachtnachlaß bei Ausnutzung des Ladegewichts, welcher mit dem 1. Oktober d. J. in Kraft getreten ist, wird den Verkehrstreibenden, welche hierüber informiert sind, wesentliche Vorteile bringen. Nach der neuen Verordnung wird bei Verwendung von Wagen mit einem Ladegewicht von 15 Tonnen und darüber, im Falle der Ausnutzung des Ladegewichtes oder der Frachtzahlung hierfür die tarifmäßige Fracht um folgende Beträge ermäßigt: Für die Wagen mit einem Ladegewicht von 15 bis 19,9 Tonnen 1 Mark auf eine Entfernung bis 24 km, 2 Mark auf eine Entfernung bis 52 km und 3 Mark auf eine Entfernung von 53 km und mehr. Und für einen Wagen mit einem Ladegewicht von 20 Tonnen und mehr auf eine Entfernung bis 24 km 1,40 Mark, auf eine Entfernung von 52 km 2,70 Mark und auf eine Entfernung von 53 km und mehr 4 Mark. Der Frachtnachlaß gilt nur für Sendungen, die auf der Versandstation mit Landfuhrwerk zu Schiff, mit Kleinbahnen oder Privatanschlußbahnen auch an Lagerplätzen angefahren werden. Der Frachtnachlaß wird nicht gewährt für Sendungen, welche zu einem Ausnahmetarif abgefertigt werden, in welchem die Frachtberechnung an das Ladegewicht der bestellten Wagen gebunden ist oder die Gewährung des Nachlasses ausdrücklich ausgeschlossen ist; wenn jedoch die Berechnung zu einer nicht ordentlichen Tarifklasse oder einem anderen Ausnahmetarif, in welchem die Frachtberechnung nicht an das Ladegewicht der gestellten Wagen gebunden ist, unter Berücksichtigung des Frachtnachlasses eine niedrigere Fracht ergibt, wird diese berechnet; weiter für Sendungen von und nach den Eisenbahnen, die diesen Bestimmungen nicht beigetreten sind. Bei Sendungen, die zunächst nach dem Umbehandlungstarif abgefertigt werden, wird der Frachtnachlaß nicht bei der ersten Abfertigung, sondern erst von der Umhandlungsstation an gewährt. Für Sendungen, für welche nach den allgemeinen Tarifvorschriften der Frachtberechnung ein erhöhtes Gewicht zugrunde gelegt wird, wird der Gewichtszuschlag nach dem Ladegewicht berechnet, wenn diese Berechnung unter Berücksichtigung des Frachtnachlasses sich billiger stellt, als die für das erhöhte wirkliche Gewicht ohne Frachtnachlaß. Bei Sendungen, für welche die Fracht zu einem gekürzten Frachtsatz zu berechnen ist, wird die so ermittelte Fracht um die betreffenden Beträge ermäßigt. Bei Schemel oder Kuppelwagenpaaren wird der Frachtnachlaß für jeden Wagen besonders berechnet. Inwieweit im Verkehr der schmalspurigen Nebenbahnen der Frachtnachlaß gewährt wird, wird noch besonders bestimmt werden.

Erläuternd ist zu dem Vorstehenden noch folgendes zu bemerken: Durch Gewährung des Nachlasses soll die Ausnutzung der Wagen von 15 und mehr Tonnen Ladegewicht gefördert werden. Der Nachlaß wird auch bei Frachtzahlung für das Ladegewicht gewährt. Stellt sich z. B. bei Verladung von 14500 kg in einen Wagen von 15 Tonnen die Berechnung für 14500 kg ohne Nachlaß teuerer als für 15000 mit Nachlaß, so wird letztere Berechnung angewendet. Als ausgenützt gilt ein Wagen mit einem Ladegewicht von 15 Tonnen auch dann, wenn z. B. für 14000 kg die Fracht zum Spezialtarif II und für 1000 kg die Stückgutfracht berechnet wird. Maßgebend ist in allen Fällen das gestellte, nicht das bestellte Ladegewicht. Der Nachlaß wird gewährt bei Verwendung von Wagen aller Art, auch Privatgüterwagen und von ausländischen Wagen, die auf Stationen der diesen Bestimmungen beigetretenen Bahnen gestellt werden. Der Nachlaß, der nicht von dem Frachtsatz, sondern von der ausgerechneten Fracht zu kürzen ist, ist in drei Entfernungsstufen gestaffelt. Um beim Uebergang von einer Staffel zur anderen zu vermeiden, daß die Fracht für eine kürzere Entfernung sich höher stellt als die für eine weitere Entfernung, ein Fall, der nur vorkommen kann, wenn für die kürzere und weitere Entfernung der gleiche Frachtsatz gilt, ist vorgeschrieben, daß in diesem Fall die ermäßigte Fracht für die weitere Entfernung auch für die kürzere Entfernung berechnet wird. Bahnhofsfracht und Ueberfuhrgebühren werden nicht um den Nachlaß gekürzt. Der Frachtnachlaß wird gewährt bei allen ordentlichen Tarifklassen und bei Ausnahmetarifen, die nicht an die Ausnutzung des Ladegewichtes gebunden sind (soweit einzelne nicht ausdrücklich ausgeschlossen sind), dagegen nicht gewährt bei Ausnahmetarifen, die an die Ausnutzung des Ladegewichtes gebunden sind. Soweit ein gebundener Ausnahmetarif auf niedrige Entfernungen keine Frachtsätze enthält, ist die Fracht zur ordentlichen Tarifklasse mit Nachlaß zu berechnen. Stellt sich, was gleichfalls nur bei niedrigen Entfernungen eintreten kann, die Berechnung zum gebundenen Ausnahmetarif ohne Nachlaß teuerer als die zur ordentlichen Tarifklasse mit Nachlaß, so wird letztere Berechnung angewendet. Ebenso ist in den seltenen Fällen zu verfahren, wo für dasselbe Gut zugleich ein gebundener und ein nicht gebundener Ausnahmetarif in Betracht kommen. Der Maßnahme sind alle deutschen Staatsbahnen und die Reichseisenbahnen beigetreten. Badermann.

Billiger Alkohol für Kunstseide. Die Kunstseiden-Fabrikationsinteressenten haben mit der Spirituszentrale in Berlin für die kommende Spirituskampagne 1912—13 die Preise für Industriespiritus nunmehr so vereinbaren können, daß die Durchschnittspreise nur ganz unwesentlich höher sein werden als die im Auslande gezahlten. Dieses nach längeren Verhandlungen erzielte wertvolle Entgegenkommen der Spirituszentrale sichert der Kunstseidenindustrie in Deutschland einen erfolgreichen Fortbestand. Seit Anbeginn hat die Kunstseidenfabrikation nach dem Nitroverfahren, die zurzeit ihre deutschen Zentren in Frankfurt a. M., Jülich und Plauen i. V. hat, infolge der hohen Spirituspreise gegenüber der in dieser Beziehung erheblich günstiger gestellten Konkurrenz des Auslandes nicht recht aufkommen können. Die Versuche, die einheimische Kunstseidenindustrie durch Vergünstigungen auf die Spirituspreise lebens- und konkurrenzfähiger zu gestalten, reichen schon sieben Jahre zurück. Doch ist bis vor kurzem irgend ein nennenswerter Erfolg in der erwähnten Richtung nicht zu verzeichnen gewesen. Die neuesten Verhandlungen in der Spiritusfrage datieren vom Ausgange der Frühjahres 1912. Auf dem Wege über die Plauener Handelskammer erfuhr damals das sächsische Ministerium des Innern von der Notlage der Kunstseidenindustrie. Eine Verhandlung im Reichsschatzamt, an der die beauftragten Vertreter der sächsischen und preußischen Regierung teilnahmen, war die erste Folge des lebhaften Interesses, das die sächsische Regierung dem notleidenden Industriezweige zuwandte. Die Regierungsvertreter überzeugten sich weiter von dem Werte der Kunstseidenprodukte und von der künftigen Bedeutung dieser Industrie für die deutsche Volkswirtschaft. Im Verfolg der energischen Vorstellungen der sächsischen Regierung suchte man nunmehr nach geeigneten Maßnahmen, um die Schwierigkeiten, mit denen die Kunstseidenfabriken zu kämpfen hatten, zu beheben oder doch wesentlich zu vermindern. Von einiger Bedeutung für die Förderung der Bemühungen war die im allgemeinen günstige 1912er Kartoffelernte in Deutschland. Die obenerwähnte Preisvereinbarung mit der Spirituszentrale, von deren Entgegenkommen die Zukunft der Kunstseidenindustrie abhing, ist das von den beteiligten Kreisen dankbar begrüßte Ergebnis mehrfacher Besprechungen, die zwischen den sächsischen und den preußischen Regierungsvertretern und den Kunstseide-Fabrikationsinteressenten einerseits und der Spirituszentrale andererseits in Berlin im Laufe des Sommers stattfanden. Bei diesen Verhandlungen setzten sich namentlich die Vertreter der sächsischen Regierung mit einer sehr tiefgründigen Sachkenntnis für die in ihrer Existenz bedrohte Industrie, die ja für Sachsen noch besondere Bedeutung hat, ein. (Leipz. Neueste Nachr.)

Textilose. (Jute-Ersatz.) Wie schon mitgeteilt, hat eine deutsche Finanzgruppe, welcher der Fürst von Pleß, Fürst Henckel von Donnersmark und F. von Friedländer-Fuld angehören, ein belgisches Patent erworben, das sich auf ein Verfahren bezieht, Baumwolleabfälle auf Papierstoff (Zellulosepapier) zu fixieren; der so mit Baumwolleabfällen an seiner Oberfläche oder in Zwischenlagen verbundene Papierstoff wird sodann verwebt. Das Konsortium hat in Deutschland die Oppelner Textilose G. m. b. H. gegründet; neuerdings verlautet, daß die Deutsche Jute-Konvention beabsichtige, die dem deutschen Textilose-Konzern gehörigen Patente zu erwerben. Auch im Auslande sollen unter der Aegide der betreffenden Jute-Kartelle Fabriken für die Ausnützung der Patente errichtet werden. In Brasilien sollen zwei Fabriken, die sich mit der Verwertung desselben Patentes befassen, gebaut werden. Eine österreichische Textilose-Fabrik wird unter der Aegide des österreichischen Jute-Kartells arbeiten. Mit Hilfe belgischen und französischen Kapitals soll in Belgien eine schon bestehende Textilfabrik die Ausbeutung des neuen Patentes übernehmen und ihren Absatz auch in Holland suchen. Das belgische Etablissement wird versuchen, nicht nur Gewebe für Säcke, sondern auch andere Stoffe aus dem neuen Material herzustellen. In Frankreich und zwar in Rethel wird sich gleichfalls eine Fabrik mit der Herstellung des neuen Jute-Ersatzstoffes befassen.

Ausdehnung der Kautschukproduktion. Kaum ein Produkt des Welthandels hat in den nächsten Jahren eine so rasche und umfangreiche Vermehrung der Erzeugnisse zu gewärtigen wie der Kautschuk. Noch vor ungefähr 30 Jahren war Plantagenkautschuk fast ungekannt, man war lediglich auf den wildwachsenden Kautschuk angewiesen, der in der Hauptsache aus Südamerika stammte. Langsam und zögernd ging man erst im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts dazu über, Kautschuk plantagenmäßig anzubauen, und dieser Anbau hat namentlich in Südasien (vor allem in den malayischen Inseln und in Ceylon) eine außergewöhnliche Ausdehnung erfahren. Wie sich die Produktion von Kautschuk infolge des Hinzutretens des Plantagenkautschuks in den letzten Jahren bereits vermehrt hat, zeigt folgende Tabelle:

	t		t
1906/07	68 371	1909/10	76 026
1907/08	62 376	1910/11	79 302
1908/09	71 089	1911/12	93 669

Im Jahre 1910/11 befanden sich unter obigen Mengen schon 10 000 t Plantagenkautschuk, der Rest setzte sich aus wildem Kautschuk zusammen. In Fachkreisen rechnet man damit, daß im Jahre 1913 die Produktion von Plantagenkautschuk 20 000 t betragen wird, und man schätzt die Menge, die von den Plantagen im Jahre 1917 geliefert werden dürften, auf ca. 70 000 bis 76 000 t. Da nun die Produktion von Wildkautschuk voraussichtlich keine Abnahme erfahren wird, so sind in wenigen Jahren Kautschukmengen zu erwarten, die die jetzigen Quantitäten weit übersteigen. Daß der Konsum diese zu den heutigen Preisen aufnehmen wird, betrachtet

man in Fachkreisen als ausgeschlossen. Bis jetzt hat der Ko sum von Kautschuk sich in der Regel jährlich um ca. 5% erhöht. Nun nimmt man allerdings an, daß, wenn in Zukunft niedrige Preise eintreten werden, der Konsum sich in schnellerem Tempo vermehrt. Hierzu liegt um so mehr Veranlassung vor, als bereits im letzten Jahre angesichts der niedrigen Kautschukpreise der Konsum im Gegensatz zum Jahre vorher viel rascher gestiegen ist, als die Produktion. Nach der Statistik der Firma Hecht, Levis & Kahn in London stieg im letzten Jahre der Verbrauch an Kautschuk von 74 082 auf 99 564 t, während er beispielsweise in der Zeit von 1908/09 auf 1909/10 nur von 71 989 auf 76 026 t gewachsen war. Im Zusammenhang damit sind dann auch die Weltbestände von 12 563 am 1. 7. 1911 auf 10 181 t am 1. 7. 1912 zurückgegangen. Die Zunahme des Verbrauches im letzten Jahre ist ganz außerordentlich groß, und sie ist, wie schon erwähnt, zu einem großen Teile auf das gegenüber den Vorjahren ermäßigte Preisniveau zurückzuführen. Es betrugen nämlich die

	höchsten	niedrigsten
	Preise in sh pr. 1 b	
1907/08	4 sh 11 d	2 sh 9 d
1908/09	6 sh 3 d	3 sh 11 d
1908/10	12 sh 5 d	6 sh 3 d
1910/11	10 sh — d	4 sh 11 d
1911 i. Oa	5 sh 2 d	4 sh 3 d

Diese Gegenüberstellung zeigt, daß die Preise von dem Hochstande des Jahres 1909/10 weit entfernt sind, daß sie aber das Niveau, das sie während der Krisis innehatten, nicht wieder erreicht haben.

(Nach Berl. Tgbl.)

Technische Notizen.

Verwendung von Kunstseide. In Krefeld wurden im Jahre 1909 verarbeitet 9000 kg Kunstseide, im Jahre 1910 schon 30000 kg und 1911 etwa 200000 kg; vor allem hat die Krawattenstoff-Industrie sich den Artikel nutzbar gemacht und zu baumwollener Kette, Einschlag aus Kunstseide verwebt; die so erzeugte Ware ist im Stück gesehen überaus ansprechend und durch den hohen Glanz und die Straffheit des Kunstseidenfadens wirkungsvoll im Aussehen und voll im Griff. Bei Verarbeiten der Stoffe zu fertigen Krawatten hat sich jedoch der Mißstand herausgestellt, daß sich die Kettfäden auf den blanken Kunstseidefäden sehr leicht hin und her schieben, besonders wenn die Bindung nicht richtig gewählt ist. Da der Stoff häufig zu ziemlich kleinen Teilen zerlegt werden muß, franst die Ware ungemein leicht und stark aus, so daß die einzelnen Teile oft wesentlich an Größe verloren haben, ehe die Krawattennäherin sie in die Hand bekommt. Beim scharfen Umkniffen um die Einlagen und endlich beim Zusammennähen mit dem Futterstoff streifen sich die Kettfäden förmlich von den Schußfäden ab und, was das allerschlimmste ist, die Nähte springen aus, die Kunstseidenfäden strecken sich und stehen wie Bürsten neben der Naht hervor. Natürlich sind derartige Stücke für den Krawattenhersteller wertlos.

Schildpattartige Färbungen auf Horn. Für die Schildpattimitation kann nur ganz oder halb transparentes Horn verwendet werden, um den durchschimmernden Effekt des echten Materials zu erreichen. Für die Imitation sind verschiedene Verfahren bekannt, bei deren Ausführung die Naturtreue von der Geschicklichkeit des Arbeitenden abhängig ist. 1. Man bringt Horn in Tafeln, Scheiben oder überhaupt in eine flache Form und trägt auf dieses einen Teig auf aus: 2 Teilen frischgebranntem Kalk und 1 Teil Silberglätte mit Seifenlauge angemacht. Das Horn darf nur an jenen Stellen, welche gefärbt werden sollen, mit dieser Masse bestrichen werden und bleibt dieselbe so lange auf denselben liegen, bis sie vollkommen trocken geworden ist. Dann bürstet man die Masse ab und das Horn erscheint bald undurchsichtig, bald hell, so daß es dem Schildpatt ziemlich nahe kommt. Noch schöner fällt die Arbeit aus, wenn man durchscheinende Teile mit anbringt, welcher Zweck erreicht wird, indem man mit dem Teig einen indifferenten Körper, etwa Kreide mischt, um die Wirkung abzuschwächen und diese Pasta dann auf das Horn an einzelnen Stellen aufträgt. Dadurch entstehen rötliche Flecke, welche gehörig angebracht am Rande die dunklen Teile der Arbeit sehr heben und eine überraschende Aehnlichkeit mit dem Schildpatt hervorbringen. 2. Soll das Horn braune Flecke erhalten, so mischt man Bleimennige, Pottasche und Kalk untereinander, mischt mit Wasser zu einem Teig an und trägt diesen stellenweise auf das Horn auf. Nach etwa einer Stunde entfernt man die getrocknete Masse und es zeigen sich auf dem Horn dunkle Flecke, welche um so dunkler sind, je mehr Pottasche angewendet wurde. 3. Um dem fertig gearbeiteten Horn ein schildpattartiges Aussehen zu geben, überzieht man dasselbe mit Wachs, entweder so, daß man dasselbe in flüssiges Wachs taucht und dann einzelne Stellen der Wachsschichte wieder entfernt oder daß man das Wachs mittels eines Pinsels aufträgt. Ist das Wachs erhärtet, so nimmt man mittels eines eisernen Stichels an allen jenen Stellen welche gebeizt, also die dunkle Flecke erhalten sollen, das Wachs rein hinweg und trägt auf diese Stellen eine Auflösung von metallischem Silber in Scheidewasser auf. Hier bildet sich nun eine dunkelbräunliche Färbung, während alle anderen mit Wachs bedeckten Stellen hell bleiben und wird die Imitation, einiges Geschick des Arbeiters vorausgesetzt, um so schöner, je heller und reiner das Horn selbst gewesen ist. 4. Man legt geschliffenes Horn in warme, verdünnte Salpetersäure einige Minuten ein, behandelt dann mit reinem kalten Wasser, wäscht gut ab und läßt trocknen. Nun bereitet man eine Mischung von gebranntem Kalk, Eisenoxyd, Pottasche und gepulvertem Graphit zu gleichen Teilen, rührt diese mit Wasser zu einem dünnen Brei an und trägt sie, wenn das Horn einfarbig werden soll, in einer gleichmäßigen Schicht, wenn es fleckig werden soll, nur stellenweise, und zwar auf beiden Seiten auf. Nach 1—2 Stunden, je nachdem man eine hellere oder dunklere Färbung wünscht, nimmt man den Brei mit einem Spatel weg, wischt das Horn gut ab und läßt es, ehe man poliert, gut trocknen. Außer diesen Verfahren gibt es noch einige andere, wie z. B. eine mit Königswasser hergestellte Goldauflösung, die dem Horn eine rote Färbung gibt; durch eine mit salpetersaurem Silberoxyd hergestellte Imprägnierung wird es schwarz gefleckt; eine Lösung von salpetersaurem Quecksilber erteilt dem Horn eine braune Farbe, ebenso auch Operment in Kalkwasser gelöst. 5. Bei der von Burniz erfundenen Methode sieht man von der Mitbenutzung des im Horn enthaltenen Schwefels ziemlich ab und sucht reinen Farbstoff auf dem Material zu fixieren. Man legt das zu färbende Horn in eine Lösung von kaustischem Kali, worin es je nach der Stärke der Lauge, der Art des Hornes und des zu behandelnden Gegenstandes 5 Minuten bis 1 Stunde liegen bleibt, wodurch man erreicht, daß es ohne weitere Beizung den Fuchsinfarbstoff bindet. Das Fuchsin wird nun in geeignet starker Lösung, so daß sich die Konturen nicht verwischen, aber ohne jedes Bindemittel stellenweise aufgetragen. Nachdem der Auftrag bei mäßiger Temperatur soweit eingetrocknet ist, daß der bekannte bronzeartige Schimmer eintritt, wird das Obenaufsitzende mittels eines hölzernen Spatels weggenommen, um mit Spiritus verdünnt, aufs neue verwendet zu werden. Daher läßt es sich nicht vermeiden, daß der helle Grund des Gegenstandes auch eingefärbt wird. Diese Färbung läßt sich indessen durch mechanische Mittel, am besten durch Reiben mit Schmierseife und Trippel wieder entfernen. Die zuerst mit Fuchsin belegten Stellen haben, so lange sich die obersten Schichten des Hornes in halb gelöstem Zustande befinden, eine dunkelrote Färbung, die sich bei durchfallendem Licht besonders schön zeigt; nur bei natürlich glashellem Horn geht die Färbung ins Bläuliche. Die Färbung widersteht dem Lichte sowohl, als auch der Feuchtigkeit. 6. Die französischen Schildpattimitationen zeichnen sich durch feurige rötliche Färburg vor allen anderen vorteilhaft aus. A. Lindner in Berlin hat sich mit der Ergründung des Verfahrens eingehend befaßt und ist zu der Ueberzeugung gekommen, daß die Flecke Ablagerungen fein verteilten Schwefelbleies seien. Derselbe ging nun darauf aus, dieses Schwefelblei in der Hornsubstanz dadurch zu zerlegen und in Bleioxyd zu überführen, daß er den nachfolgenden Färbebädern Aetznatron hinzusetzte. Er erhielt nun die schönsten roten Färbungen, sowohl durch Behandlung des gebeizten Hornes mit Rotholz als auch mit Orseilleabkochungen. Vielleicht wirkt der Zusatz von Aetznatron auch noch deshalb vorteilhaft, weil durch denselben gleichzeitig das im Horn enthaltene Fett gelöst wird. Seine Methode, so wie sie in Berlin angewendet wird, besteht wesentlich in folgender Behandlung: Das mit verdünnter Salpetersäure, 3 Teile Wasser auf 1 Teil Säure, bei einer Temperatur von 25—30° C. präparierte Horn wird mit gewöhnlicher aus 2 Teilen Soda, 1 Teil frischgebranntem Kalk und 1 Teil Bleiglätte bereiteter Mischung angebeizt; man beläßt die Mischung indessen nur 10—15 Minuten auf dem Horn, damit die Flecken nicht dunkel, sondern nur hellbraun werden. Hierauf spült man die Masse ab, trocknet das noch anhaftende Wasser mit einem Tuche ab und bringt nun das Horn in eine kalte Färbebrühe aus: 4 Teilen Rotholzabkochung und 1 Teil Natronlauge von 20° Bé; dann wäscht man mit Wasser ab, trocknet sorgfältig und poliert nach 11 bis 16 Stunden. Kann man sich Rotholzabkochung nicht verschaffen, so mscht man einen Auszug aus 1 Teil Pernambukspänen in 3 Teilen Wasser durch Erhitzen zum Kochen. Fügt man der Beize neben Bleiglätte oder Mennige noch Zinksalz hinzu, so erhält man bläuliche Nuancen. Zinnsalze nuancieren die Rotholzabkochung in Scharlachrot.

(„Neue Erfindungen und Erfahrungen", Wien.)

Bindemittel für Korkmehl. Das mit einer Kautschuklösung getränkte Korkmehl darf erst in die Presse kommen, wenn das Verdünnungsmittel (Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl od. dgl.) zum größten Teil verdunstet ist und die durch intensives Vermischen mit einem dünnen Kautschuküberzug versehenen Korkteilchen nur noch schwach kleben. Die Formen selbst werden im Innern mit Glyzerin ausgestrichen, um ein Anhaften des gepreßten Formlings an die Preßbacken zu verhindern. Ein Zusatz gefilzter Wolle oder sonstiger Faserstoffe wäre nur von Vorteil. Zur Härtung und besseren Haltbarkeit empfiehlt es sich, die Formlinge später zu vulkanisieren. Besser ist es jedoch, als Bindemittel für Korkschrot usw. tierischen Leim oder Kaseinleim, welcher durch nachträgliche Behandlung mit Formaldehyd gehärtet und wasserfest gemacht wird, zu verwenden. Auch Kollodiumlösung dient als Bindemittel für Korkmehl. Ein derartiger Kunstkork ist z. B. unter dem Namen „Suberit" bekannt, welches nach einem inzwischen erloschenen Patent hergestellt wird.

(Techn. Rundschau.)



Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

12d. F. 33299 und 33300. Verfahren und Vorrichtung zum Filtrieren und Trocknen von Kolloiden. — Dr. Walter Flemming, Berlin-Schöneberg. — 1. XI. 11.

29b. H. 55655. Verfahren zur Herstellung künstlicher Seidenfäden aus in Kupferoxydammoniak gelöster Zellulose unter Verwendung von Aetzalkalilauge als Fällmittel. — Hanauer Kunstseidefabrik Akt.-Ges., Groß-Auheim b. Hanau a. M. — 13. X. 11.

29b. S. 34983. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Roßhaar. Claude Marie Sanlaville, Le Coteau, Frankr. — 9. XI. 11.

12a. P. 27589. Verfahren zur Darstellung löslicher harzartiger Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd; Zus. zu Anm. P. 27088. — Dr. Fritz Pollak, Berlin. - 25. IX. 11.

39b. R. 32895. Verfahren zur Herstellung eines Gummiersatzes aus Oelen und Chlorschwefel unter Mitwirkung geeigneter Harze und Neutralisationsmittel. — Rubber Substitute (1910) Limited, London. — 3. IV. 11.

21c. G. 36007. Verfahren zur Erzeugung elektrisch isolierender Formkörper. — Jean Jacques Geistdörfer, Boulogne s. Seine. — 2. II. 12.

22h. B. 66376. Verfahren zur Darstellung von Lacken aus Zelluloseestern; Zus. zu Pat. 251351. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 23. II. 12.

Erteilungen:

29a. 252059. Verfahren und Spinnröhrchen zum Spinnen künstlicher Seide und zum Ueberziehen von natürlicher Seide und Textilfasern überhaupt, bei welchem der Faden in die Luft austritt; Zus. z. Pat. 234927. — Bernard Loewe, Paris. — 28. IV. 11. — Priorität aus der Anmeldung in Frankreich vom 31. VIII. 10 anerkannt.

12o. 252160. Verfahren zur Darstellung von Estern der Butenole. Chemische Fabrik auf Aktien (vormals E. Schering) Berlin. — 13. I. 11.

29b. 252179. Verfahren zur Regenerierung von Natronabfalllaugen, welche Zellulosederivate gelöst enthalten. — La Soie Artificielle Société Anonyme Française, Paris. — 10. I. 12.

29b. 252180. Verfahren zum Fällen von Lösungen von Zellulose in Kupferoxydammoniak mittels Aetzalkalien. — Compagnie Française des Applications de la Cellulose, Paris. — 25. 5. 11.

39b. 252193. Verfahren zur Herstellung von plastischen Massen. — Chemische Werke vorm. Dr. Heinr. Byk, Charlottenburg. — 18. XII. 10.

29b. 252194. Verfahren zur Wiedergewinnung von Gummi aus. Gummiabfall. — The Moore Architectural and Engineering Co., Akron, V.St.A. — 30.XI.11.

55b. 252321. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Zellstoff aus Holz, Stroh, Gräsern, Hanf usw. — Fa. D. Rosenblum, Leon Brech & Edmund Tyborowski, Warschau. — 23. II. 11.

55b. 252322. Verfahren zum Entharzen von Holz zur Herstellung von Zellstoff (z. B. nach dem Sulfitverfahren) oder von Holzschliff. — Fa. D. Rosenblum, Leon Brech & Edmund Tyborowski, Warschau. — 7. 5. 11.

55b. 252411. Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff aus Stroh und anderen Faserpflanzen nach dem Natron- oder Sulfatverfahren. — Theodor Knösel, Neustadt i. W. — 30. IX. 10.

12a. 252499. Verfahren zur Darstellung von α-γ-Butadien und seinen Derivaten. — Badische Anilin- u. Soda-fabrik, Ludwigshafen a. Rh. — 23. V. 11.

39b. 252705. Verfahren zur Herstellung von kautschukähnlichen Produkten. — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M. — 6. VII. 10.

12o. 252706. Verfahren zur Herstellung hydratisierter Zelluloseester. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co, Elberfeld. — 30. 9. 05.

12o. 253081. Verfahren zur Darstellung von β-γ-Dymethylerythren. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 9. IX. 11.

12o. 253082. Verfahren zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutadien (1,3); Zus. z. Pat. 235311. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 19. IX. 11.

23a. 253241. Verfahren zum Reinigen von rohem Kienöl, Terpentinöl o. dgl.; Zus. zu Pat. 239546. — Johann Schindelmeiser, Dorpat, Livland. — 6. III. 12.

39b. 253377. Verfahren zur Herstellung für beliebige Verwendungszwecke brauchbarer plastischer Massen. — Albin Baer, Potsdam. — 19. VII. 11.

Gebrauchsmuster.

29a. 523442. Düse für Kunstfädenspinnvorrichtungen. — Gebr. Franke. Chemnitz und Oskar Müller, Köln a. Rh. — 2. IX. 10.

Oesterreich.

Aufgebote.

29b. A. 10798/11. W. Traube in Berlin. — Herstellung von Zelluloselösungen: Zellulose oder ihr nahestehende Umwandlungsprodukte werden mit Auflösungen von Kupferhydroxyd in Lösungen von aliphatischen Diaminen behandelt. — 30. XII. 11 (9. I. 11).

39b. A. 406/12. Chemische Fabrik Heidenau G. m. b. H. in Heidenau bei Dresden. — Gewinnung plastischer Massen aus Zellulosexanthogenat in offnen Formen: Die Koagulierung geschieht in einem heizbaren Druckgefäße und zwar unter Aufrechterhaltung eines Druckes, welcher der Ausdehnung eingeschlossener Gase das Gleichgewicht hält und der höher ist als die jeweilige Dampfspannung der sich bildenden Gase. — 17. I. 12 (13. II. 11).

Belgien.

242441. Vorrichtung zum Reinigen natürlichen und regenerierten Kautschuks durch Osmose. — H. Debauge in Paris. — 22. I. 12.

242530 und 242556. Herstellung von Erythren und Isopren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. 25. I. 12, bezw. 26. I. 12.

242735. Unentflammbares Zelluloid. — F. C. Botrelle und G. Frétard in Brüssel. — 3. II. 12.

243238. Herstellung von Kautschuk, seinen Homologen und Analogen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 20. II. 12.

243686. Phenolkondensationsprodukt. — J. W. Aylsworth in East Orange (V. St.) — 4. III. 12.

243792. Herstellung eines Ersatzstoffes für Hartkautschuk. H. Fix in Metzingen. — 7. III. 12.

243826. Behandlung von Kautschuk, Vulkanit und analogen Stoffen zwecks Herstellung verschiedener Gegenstände. — Bourne Rubber Co. Ltd. in London. — 28. II. 12.

243897. Bereitung haltbarer Lösungen zwecks Herstellung künstlicher Fäden. — E. de Haën, Chemische Fabrik List in Seelze bei Hannover. — 9. III. 12.

243933. Herstellung von vulkanisiertem Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur. — J. Blum-Sutton in Brüssel. — 11. III. 12.

244174. Verhinderung des Zusammenklebens und Verharzens kautschukähnlicher Substanzen. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 19. III. 12.

244470. Herstellung von Zellulose-Estern. — L. Lederer in Sulzbach. — 28. III. 12.

244540. Herstellung von Kautschuk und seinen Homologen oder Isomeren mittels Isopren und analoger Stoffe. — 30. III. 12. — 244581. Herstellung von Kautschuk mittels Vinylchlorids und -bromids oder analoger Substanzen. — 2 IV. 12. 244622. Herstellung von Isopren und seinen Homologen aus Dipentenen und ihren Isomeren und Homologen. — 3. IV. 12. — J. Ostromisslensky und Soc. pour la production et la vente des articles en caoutchouc „Bogatyr" in Moskau.

244554. Vorrichtung zum Anfeuchten und Pressen von Gegenständen und Stoffen, bes. zur Herstellung von Alkalizellulose. — La Soie artificielle in Paris. — 1. IV. 12.

244651. Herstellung von Erythren. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 4. IV. 12.

244823. Herstellung elastischer Massen mittels wasserunlöslicher Eiweißstoffe. — G. Disser in Zürich. — 9. IV. 12.

244900. Herstellung von β, γ-Dimethylbutadiën. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld. — 12. IV. 12.

244950. Herstellung in Essigsäure und Chloroform unlöslicher Azetylzellulosen. — Knoll & Co. in Ludwigshafen. — 13. IV. 12.

244965. Herstellung von Kautschuk und analogen Substanzen mittels halogenierter organischer Verbindungen. — J. Ostromisslensky in Moskau. — 15. IV. 12.

245524. Herstellung künstlicher Fäden mittelst Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen. — E. de Haën, Chem. Fabrik List in Seelze. — 2. V. 12.

245532. Herstellung künstlicher Fäden und anderer Produkte aus Zellulose-Estern. — J. Duchaux in Paris. — 3. V. 12.

246250/1. Herstellung neuer Zellulose-Ester und ihrer Umwandlungsprodukte. — H. Dreyfus in Basel. — 25. V. 12.

246523. Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — F. Pollak in Berlin. — 7. VI. 12.

246562. Herstellung gefärbter Zellulose-Ester. — B. Borzykowski in Charlottenburg. — 7. VI. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München, Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



Sachverständige, technische Beiräte, Untersuchungs-Laboratorien für Gummi und Kautschuk.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Novemb. 1912	Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26.	2. Jahrgang Nr. 21

Beiträge zur Kenntnis der Nitroseiden.
(Schwefelsäurehaltige Nitroseiden.)

Von Dr. Hermann Stadlinger in Chemnitz.

(Mitteilung a. d. textilchemischen Abteilung d. öffentl. chemischen Laboratoriums Dr. Huggenberg und Dr. Stadlinger.)

Mit der fortschreitenden Erschließung neuer Verwendungsgebiete für die Kunstseide kann es nicht ausbleiben, daß in den halbfertigen oder fertigen Textilerzeugnissen bald hier, bald dort Materialschäden auftauchen, deren Ursachen nicht immer leicht zu enträtseln sind. Erst vor kurzem habe ich in meiner Veröffentlichung „Schadhafte Kunstseide-Luftspitzen“ [1]) eingehend auf die mannigfachen Schwierigkeiten, die sich bei Herstellung eines hervorragend schönen Kunstseideerzeugnisses in der sächsischen Luftspitzenindustrie ergeben haben, hingewiesen. Meine Ausführungen dürften den Beweis erbracht haben, wie wichtig es ist, zu solchen Fabrikaten geeignete, für den vorgedachten Zweck geprüfte Kunstseiden zu verwenden. Ich habe in dieser Arbeit u. a. kurze Andeutungen über das Vorkommen von schwefelsäurehaltigen Nitroseiden gemacht und möchte diese Hinweise durch die nachfolgenden Zeilen ergänzen.

Die Literaturangaben über schwefelsäurehaltige Kunstseiden sind recht spärlich. Wohl als erster hat sich Heermann im Jahre 1910 in den „Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes“ [2]) über Rohmaterialien dieser Art geäußert. Ihm gebührt das Verdienst, zuerst die Oeffentlichkeit auf die gefährliche Rolle aufmerksam gemacht zu haben, die der Zelluloseester der Schwefelsäure als technische Verunreinigung der Nitroseiden zu spielen vermag. Merkwürdigerweise sind diese Hinweise sehr wenig von der Praxis beachtet worden, obwohl diesen Beobachtungen eine große Tragweite für bestimmte Verwendungsmöglichkeiten der Kunstseideverwertung innewohnte. Nach Heermanns Angaben enthalten gute Nitrokunstseiden des Handels nur Spuren gebundener Schwefelsäure, die auch nach tagelangem Erhitzen der Seide auf 135—140° im wässrigen Auszug noch nicht als freie Säure nachweisbar ist. — Noch im gleichen Jahre wies Culp in Lehnes Färberzeitung [3]) in einem kurzen Artikel „Fehlerhafte Kunstseide“ auf die Gefahren hin, die durch abgespaltene Schwefelsäure für die Kunstseidefaser zu gewärtigen sind. Dieser Autor beobachtete wiederholt gefärbte Kunstseiden, die längere Zeit auf Spulen gelagert hatten und sowohl in Bezug auf Farbe und Glanz, wie auch hinsichtlich der Festigkeit total verändert worden waren. In einem von Culp näher beschriebenem Falle zeigten die Fäden totales Morschsein; sie waren glanzlos und erteilten an Wasser beim Extrahieren stark saure, durch freie Schwefelsäure bedingte Reaktion. Aehnliche Eigenschaften, freilich in vermindertem Grade, zeigte die zugehörige rohe, ungefärbte Kunstseide.

Es ist anzunehmen, daß solche Beobachtungen auch von anderer Seite gemacht worden sind. In der Literatur konnte ich freilich weitere Angaben über diesen Gegenstand nicht finden, selbst auch nicht in dem schönen Buche von Becker.[1]) — Ich glaube daher nicht ohne Grund die oben erwähnten Darlegungen von Heermann und Culp durch meine eigenen Beobachtungen in manchen Punkten ergänzen zu dürfen, umso mehr, als es sich hier um Fragen handelt, die zugleich ein praktisches Interesse neben dem rein theoretischen beanspruchen.

Wie ich schon in der ersten Veröffentlichung ausgeführt habe, sind mir schwefelsäurehaltige Nitroseiden in meiner analytischen Praxis mehrfach begegnet und zwar Seiden, die direkt auf freie Schwefelsäure reagiert hatten, wie auch solche, die erst nach und nach beim Lagern, besonders aber nach dem Erhitzen in den sauren Zustand übergegangen waren. Handelte es sich um unverarbeitete Kunstseide, so war die schadhafte Beschaffenheit verhältnismäßig leicht festzustellen. Bei Halbfabrikaten oder fertigen Kunstseide-Erzeugnissen, z. B. Luftspitzen, begegnete der Nachweis zuweilen den größten Schwierigkeiten, mußte doch auch stets mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß eine ursprünglich normale Kunstseide durch unsachgemäße Behandlung

[1]) Kunststoffe Nr. 15 1912.
[2]) Seite 227 dortselbst.
[3]) Seite 141, 1910, Heft 9.

[1]) Becker, „Die Kunstseide“, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. 1912.

beim Bleichen, Färben, Versticken u. s. f. schadhaft geworden war. Daß in dieser Hinsicht häufig Verstöße gemacht werden, darf im Interesse der Objektivität nicht unerwähnt bleiben. Genaue Angaben über den Verarbeitungsprozeß, den die Kunstseide vom unverarbeiteten Gespinst an bis zum halbfertigen oder fertigen Textilerzeugnis durchlaufen hat, sind daher fast niemals bei der Feststellung der Schadenursache zu entbehren. Dies gilt besonders dann, wenn die Schadenersatzansprüche auf dem Wege des Zivilprozesses gestellt werden. Selbstverständlich haben solche Mitteilungen nur dann einen Wert, wenn sie im Prozeßfalle beeidigt werden können. Ich habe bei Nachforschungen in dieser Richtung wiederholt die Erfahrung gemacht, daß die beteiligten Kreise sich weiß zu waschen und den durch ihre Schuld bewirkten Schaden der anderen Partei in die Schuhe zu schieben versuchten. Man möge hieraus ersehen, welche Schwierigkeiten der öffentliche Chemiker zuweilen zu bekämpfen hat, um zu einer korrekten Deutung von Materialschäden zu gelangen. Im nachfolgenden gebe ich aus der ziemlich umfangreichen Zahl von Einzelbeobachtungen die Resultate der Untersuchung einiger besonders interessanter Muster von rohen Nitroseiden und gebleichten Nitroseiden wieder, ohne damit zu beanspruchen, den Gegenstand erschöpfend behandelt zu haben.[1])

I. Rohe Nitroseiden.

Als Ausgangsstoffe für die Herstellung dieser Kunstseidenart dienen bekanntlich: Schwefelsäure, Salpetersäure und Baumwollabfälle. Das Arbeitsprogramm ist im großen und ganzen folgendes:

- Zerreißen und Trocknen der rohen Baumwolle;
- Nitrieren der Baumwolle durch Eintragen in die sogen. Mischsäure ($H_2SO_4 + HNO_3$);
- Auflösen der ausgewaschenen und getrockneten Nitrozellulose mit Aetheralkohol zu Kollodium;
- Verspinnen des Kollodiums;
- Denitrieren der Kollodiumseide mit löslichen Sulfhydraten;
- Bleichen der mit dünner Salzsäure ausgekochten und denitrierten Seide;
- Spülen und Trocknen.

Hieraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Baumwolle während ihrer Verarbeitung mehrfach Gelegenheit findet, sich mit Schwefelverbindungen zu beladen. Besondere Gefahr besteht in dieser Hinsicht beim Prozesse des Nitrierens und Denitrierens. Da man praktisch zwischen unschädlichen und schädlichen Verunreinigungen mit Schwefelverbindungen unterscheiden kann, ist es Aufgabe eines sachgemäß geleiteten Kunstseidebetriebes, Beimengungen der letzteren Art nach Möglichkeit aus der Kunstseide zu entfernen. Zu den unschädlichen Schwefelverbindungen rechne ich vor allem die Sulfate, zu den schädlichen Schwefelverbindungen die freie Schwefelsäure, ferner die Ester der Zellulose mit Schwefelsäure und den elementar, z. B. beim Denitrieren ausgeschiedenen Schwefel. Letzteren einer kritischen Beleuchtung zu unterziehen, erscheint unnötig, denn jeder Kunstseidefachmann weiß, daß Schwefelablagerungen bei Kunstseide Veranlassung zu Brüchigkeit und unegalen Färbungen geben.

Nach dem Gesagten interessieren uns für die weiteren Betrachtungen nur die freie Schwefelsäure und die Ester der Schwefelsäure mit Zellulose.

Die Entstehung von Zellulose-Schwefelsäure-Estern scheint nicht besonders auffällig, denn so gut, wie beim Nitrieren eine Substitution von Hydroxyl-Wasserstoffatomen des Zellulosemoleküles durch Nitrogruppen erfolgt, ist es wohl denkbar, daß sich die Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade beim Nitrieren Eingang in das Zellulosemolekül verschafft. Wird doch sogar von mancher Seite angenommen, daß beim Nitrierprozeß zunächst ein Sulfonieren stattfindet und im Anschlusse hieran Nitrierung der schwefelhaltigen Zwischenprodukte erfolgt. Auf diese verwickelten Vorgänge näher einzugehen, liegt nicht in meiner Absicht, da mich solche rein theoretische Betrachtungen zu weit von meinem Thema abführen würden. Anscheinend ist die Frage der Schwefelsäure-Veresterung während des Nitrierens in der Kunstseidefabrikation nicht allgemein mit der gleichen Aufmerksamkeit verfolgt worden, wie z. B. die Frage des Stickstoffgehaltes, denn sonst könnte es nicht geschehen, daß im Handel verhältnismäßig viele Nitroseiden existieren, die sich durch Reichtum an Zellulose-Schwefelsäure-Estern auszeichnen. Wenn auch anzunehmen ist, daß beim späteren Denitrieren ein großer Teil dieser Ester aus der halbfertigen Kunstseide wieder herausgeschafft wird, so muß doch auf die verhältnismäßig größere Widerstandskraft der Zellulose-Schwefelsäureester im Vergleich zu den Salpetersäure-Estern und die dadurch bewirkte Erschwerung des Denitrierungsvorganges hingewiesen werden. Und gerade letzteres ist von Wichtigkeit, denn jeder Kunstseidefachmann weiß, daß Stabilität, Glanz und Haltbarkeit einer Nitroseide im letzten Augenblick zu Fall kommen können, wenn z. B. die Zeitdauer der Einwirkung der Denitrierlauge verpaßt wird.

Daß es im Großbetriebe heute möglich ist, Kunstseiden zu liefern, die nur sehr arm oder praktisch frei an Zellulose-Schwefelsäure-Estern sind, kann als unbestreitbare Tatsache gelten. Ich beobachtete rohe Nitroseiden mit nur 0,11—0,2% Gesamtschwefelsäure SO_3 und wiederum solche mit 1,93% SO_3.

Dabei handelte es sich hier, wie dort, um praktisch neutrale Produkte, deren heiß bereiteter wässriger Auszug nur ganz schwache $BaSO_4$ Trübung mit Chlorbarium ergab!

Was nun die freie Schwefelsäure anbelangt, so kann man — von den erwähnten Einzelfällen abgesehen — wohl sagen, daß unsere Nitroseidefabriken bemüht sind, praktisch neutrale Produkte in den Handel zn bringen. Ich habe eine große Zahl von Nitroseiden verschiedener Herkunft mit heißem Wasser erschöpft und zur Absättigung der Azidität des wässrigen Auszuges von 100 g Kunstseide bei Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator in der Regel nur 0,4—0,7 ccm Normalalkalilauge, manchmal sogar den niedrigen Wert von 0,2 ccm verbraucht.

Solche Aziditätszahlen können für die Praxis als belanglos gelten. Nicht selten reagiert der heiß bereitete wässrige Auszug mit Chlorbarium derartig schwach positiv auf SO_4-Jon, daß es sogar noch fraglich erscheint, ob die geringe Azidität durch freie Schwefelsäure hervorgerufen wird.

Wenn nun trotzdem bei Nitroseide, die im praktisch neutralen Zustande die Fabrik verlassen hat, spontane Schwefelsäureabspaltung beim Lagern der Ware auftritt, so liegt dies meines Erachtens nur an einem übermäßigen Gehalt an Zellulose-Schwefelsäure-Estern. Diese Verunreinigungen bilden geradezu ein schleichend wirkendes Gift für den Bestand der Kunstseide, denn autokatalytische Vorgänge können leicht zur Spaltung des Esters, mithin zur Säuerung der Ware führen. Hat diese einmal begonnen, so ist das fernere Schicksal der Kunstseide besiegelt. Die geringen, primär abgespaltenen Mengen von freier Schwefelsäure wirken wie infizierend auf die unzersetzten Ester, so daß die vollständige Zerstörung der Ester nur eine Frage der Zeit ist. Es mag sein, daß die Härte des Fabrikationswassers, mit welchem die Kunstseide ihre letzte Spülung erhalten hatte, je nach ihrem Umfange einen gewissen Schutz gegen diese Anfänge der Spontansäuerung gewährt. Jedenfalls wäre

[1]) Ueber schadhafte gefärbte Nitroseiden hoffe ich später zu berichten. D. V.



diesem Punkte einige Aufmerksamkeit zu widmen, denn es ist ohne weiteres klar, daß eine feine Kalk- oder Magnesiaumhüllung der Seide zufolge ihrer alkalischen Eigenschaften der Autokatalyse bis zu einem gewissen Grade entgegenarbeitet.

Es ist nun interessant, das Verhalten dieser Schwefelsäureester bei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen. Ich habe zu diesem Zwecke die Kunstseide unter verschiedenartigen Versuchsbedingungen und zwar

1. direkt,
2. nach halbstündiger Erhitzung auf 120° (sogen. „Karbonisierungstemperatur des Trockenbeizverfahrens"),
3. nach einstündiger Erhitzung auf 135° (sog. „Stabilitätsprobe Tubize")

geprüft. Die Anregung zur Probe 3 verdanke ich der Güte des Herrn Dr. Berl, Chefchemiker der Kunstseidewerke Tubize. Nach Ansicht des genannten Fachmannes soll eine gute Nitroseide die Stabilitätsprobe auf 135° aushalten und ich kann ihm hierin nur beipflichten, denn nach meinen Erfahrungen kann man aus dem Grad der Säureabspaltung nach dem Erhitzen der Seide auf 135° einen Rückschluß auf den Gehalt an schädlichen Schwefelverbindungen ziehen. Nachstehend eine kleine Uebersicht von Nitroseiden, welche die Stabilitätsprobe nicht ausgehalten hatten (vgl. auch die Tabelle B unten):

Tabelle A.

	1.	2.	3.
Ursprüngliche Seide			
Festigkeit	120	121	126
Farbe	weiß	weiß	weiß
Azidität d. wässrigen Auszuges von 100 g Seide	0,6 ccm Normallauge entspr.	0,8 ccm Normallauge entspr.	0,5 ccm Normallauge entspr.
Gesamtschwefelsäure SO_3 (freie und gebundene)	1,0 %	0,86 %	1,08 %
Reaktion	praktisch neutral	praktisch neutral	praktisch neutral
Seide 1 St. auf 135° erhitzt.			
Festigkeit	morsch	morsch	morsch
Farbe	braunschwarz	braun	braunschwarz
Azidität d. wässrigen Auszuges von 100 g Seide	24,8 ccm Normallauge entspr.	8,8 ccm Normallauge entspr.	27,8 ccm Normallauge entspr.

Man kann aus dieser kleinen Aufstellung ohne weiteres ersehen, welche bedeutsame Veränderung die drei Kunstseiden nach der Erhitzung auf 135° erfahren hatten:

Farbenumschlag in Braun bis Braunschwarz,
Starke Säurebildung durch Anstieg der Azidität des Wasserlöslichen bis auf 27,8 ccm Normallauge für 100 g Kunstseide,
Totaler Festigkeitsverlust.

Ich kann dieses abnorme Verhalten der drei Kunstseiden nur auf Vorhandensein von Zellulose-Schwefelsäure-Estern zurückführen und möchte deshalb den Fachgenossen die Stabilitätsprobe (135°) wärmstens zur Beachtung empfehlen. Nach meinen Beobachtungen genügen nicht alle Nitroseiden den Anforderungen dieser Probe. Verdächtig sind immer jene Seiden, die einen hohen Gehalt an Gesamtschwefelsäure aufweisen, denn hier besteht am ersten die Gefahr der Gegenwart labiler Schwefelsäureverbindungen.

Leider war ich aus Zeitmangel bisher noch nicht in der Lage, eingehende Studien darüber anzustellen, bei welchen Temperaturen unterhalb 135° bereits Spaltung des Zelluloseesters erfolgt. Es scheint, als ob sich die feuchte Kunstseide in dieser Hinsicht anders verhält, wie die trockene Kunstseide. Jedenfalls habe ich festgestellt, dass eine mit Zelluloseestern der Schwefelsäure verunreinigte Kunstseide halbstündige trockene Erhitzung auf 120° (sogen. „Karbonisierungstemperatur") aushält, ohne an Festigkeit einzubüssen oder in ihrer Azidität zuzunehmen. Voraussetzung ist indessen, daß keine freie Schwefelsäure auf der Kunstseide vor der Erhitzung vorhanden war.

Auch Temperaturen von 125—127° dürften unter den vorgenannten Bedingungen noch nicht geeignet sein, den Zerfall des Esters im vollen Umfange herbeizuführen. Dies geht aus den Aziditätswerten hervor, die ich bei einer Seide beobachtet hatte, als sie verschiedenen Hitzegraden (trockene Luft) ausgesetzt worden war.

	Normalalkaliverbrauch zur Absättigung der Azidität des Wasserlöslichen aus 100 g Seide	
	I.	II.
Seide direkt	0,3 ccm	0,4 ccm
„ ½ Std. auf 120° erhitzt	0,3 „	0,3 „
„ 1 „ „ 125—127° erhitzt	0,8 „	0,7 „
„ 1 „ „ 135° erhitzt	12,0 „	9,0 „

Der Gehalt an Gesamtschwefelsäure SO_3 betrug bei
Seide I . . . . 1,096 %
„ II . . . . 0,831 „

Im heißen, wässrigen Auszug der nicht erhitzten Seiden war mit Chlorbarium nur ganz schwache $BaSO_4$-Trübung eingetreten. Dagegen hat der heiße, wässrige Auszug der 1 St. auf 135° erhitzten Seiden ergeben bei
Seide I . . . 1,038 % wasserlösliches SO_3
„ II . . . 0,833 „ „ „ .

Demnach waren bei Seide I 95 %, bei Seide II sämtliche Schwefelsäure-Verbindungen durch die Erhitzung auf 135° in den wasserlöslichen Zustand übergegangen. Beide Seiden hatten bei Erhitzung auf 120° sogar noch an Festigkeit gewonnen, bei 135° waren sie indessen vollkommen morsch und braun geworden. Die bezüglichen Werte sind:

	Festigkeit (Mittel aus 30 Bestimmungen). I	II
Seide direkt	125	143
„ ½ St. auf 120° erhitzt	139	149
„ 1 St. „ 135° „	morsch	morsch.

Leider war kein Material mehr vorhanden. um die bei 125—127° erhitzten Muster messen zu können.

Von Interesse sind die Festigkeitszunahmen nach dem Erhitzen auf 120°. Ich habe solchen Zuwachs bei Nitroseiden in einer ganzen Reihe von Fällen beobachtet. Die Festigkeitsvermehrung betrug zuweilen bis 20 %, so daß ich geradezu die Forderung stelle, eine Nitroseide muß halbstündige Erhitzung auf 120° unbedingt aushalten, ohne dabei an Festigkeit einzubüßen.

Die chemische Natur des Zellulose-Schwefelsäure-Esters läßt es begreiflich erscheinen, daß die Bestimmung der wasserlöslichen Schwefelsäure in einer nicht erhitzten Nitroseide keinerlei Einblick darüber gewährt, ob eine Nitroseide mit solchen Estern stärker oder schwächer verunreinigt ist.

Ein ganz anderes Bild gewinnt der Analytiker, sobald man die mit heißem Wasser vorbehandelte und erschöpfte Seide mehrmals mit verdünnter Salzsäure (1 + 3) kocht und solange mit Wasser nachwäscht, bis das Waschwasser neutral reagiert. Es sind alsdann die Ester infolge ihrer hohen Empfindlichkeit gegen H-Jonen gespalten und dem analytischen Nachweis mit Chlorbarium zugänglich gemacht worden. Ich habe hierauf mit Erfolg die Salzsäuremethode der Gesamtschwefelsäurebestimmung in Nitroseiden gegründet und gefunden, daß die

bezüglichen Resultate für die Praxis gut brauchbar sind. Dabei hat diese Methode vor anderen den Vorzug der Einfachheit. Viel umständlicher gelangt man zum Ziele, wenn man solche Seiden mit Soda-Salpeterlösung imprägniert, wieder trocknet und die getrockneten Gespinnste langsam verascht, um in der Asche die Gesamtschwefelsäure zu bestimmen. Das direkte Veraschen der Kunstseide ohne alkalische Vorbehandlung würde selbstverständlich zu beträchtlichen Schwefelsäureverlusten führen.

(Schluß folgt.)

Ueber die Veredlung der Textilstoffe.

Von Prof. Max Bottler, Würzburg.

(Schluß.)

Bekanntlich sind die aus fettsaurem Natrium bestehenden Natronseifen im allgemeinen hart, hingegen die aus fettsaurem Kalium bestehenden, die Kaliseifen oder Schmierseifen, weich, schmierig oder breiig. Je mehr Palmitin- und Stearinsäure eine Seife enthält, um so fester ist sie; bei steigendem Oelsäuregehalt werden die Seifen weicher. Die harten Seifen sind Kernseifen (Olivenölseife, Talgkernseife, Marseillerseife), Halbkernseifen und Leimseifen. Die zu textilen Zwecken dienenden Seifen müssen von guter Beschaffenheit sein; sie sollen kein überschüssiges Alkali enthalten und auch frei von unverseiftem, in Wasser unlöslichem Fett sein. Am meisten verwendet man die Kernseifen (Natronseifen) in der Appretur. Häufig wird auch die aus Oelsäure und Soda hergestellte, manchmal etwas Talg oder Harz enthaltende „Olein (Elain)- oder englische Seife" in der Textilindustrie gebraucht. Harzseifen (für sich) eignen sich nicht für textile Zwecke; nicht selten benützt man aber harzsaure Alkalien (Harzseifen) in Mischung mit gewöhnlichen Seifen. Schlichtemittel bestehen in vielen Fällen — der Hauptsache nach — nur aus Seite (Natronseife). Im Handel kommen solche Schlichtemittel meist in Form pastenartiger, grauer oder grauweißer Massen vor; sie lösen sich beim Kochen in Wasser nur unklar auf. Bei der Untersuchung dieser Produkte ergab sich, daß sie aus Seife, Neutralfett und hygroskopischen Substanzen (z. B. Zinkchlorid) hergestellt wurden. Im Handel kommen Seifen (wie Monopolseife, Dedege-Seife, Isoseife u. dgl.) vor, die besonders für textile Zwecke empfohlen werden. Von diesen Seifen wurde die Monopolseife (Krefelder Seifenfabrik, Stockhausen & Traiser, Krefeld) bezüglich ihrer Verwendbarkeit zur Herstellung von Appreturmassen geprüft. Zunächst dürften hier einige Versuche Erwähnung verdienen, welche man ausführte, um über das Verhalten der Monopolseifenlösung gegen Magnesia- bezw. Kalksalzlösungen und Kalkwasser Aufschluß zu erhalten. Wenn man 1 g Monopolseife in 20 ccm destilliertem Wasser in der Wärme löst und diese Seifenlösung mit einer warmen Lösung von 20 g kristallisiertem Bittersalz in 80 ccm Wasser vermischt, so entsteht zunächst eine leichte Trübung und erst nach längerer Zeit erfolgt eine Ausscheidung, welche aber beim Schütteln wieder verschwindet; die Lösung (Emulsion) zeigt sich dann wie früher getrübt und kann selbst durch mehrfaches Filtrieren nicht geklärt werden. Auf den Filtern hinterläßt die Emulsion keine Rückstände. Da die Lösung bezw. Emulsion stets gleichbleibend durch die Filter läuft und keine Ausscheidung stattfindet, so kann sie auch die Textilstoffe in diesem Zustande durchdringen. In ähnlicher Weise wie gegen Bittersalzlösung verhält sich Monopolseifenlösung auch gegen Kalkwasser (Auflösung von Kalziumhydroxyd in Wasser) und Kalksalzlösungen. Während die verschiedenen Textilöle und andere für Appreturzwecke dienende Fabrikate bei der Vermischung mit Bittersalz- bezw. Kalksalzlösung meist Trübungen und Ausscheidungen von Kalk- und Magnesiasalzen geben, die sich auf den Waren ablagern und dadurch die Appretur fehlerhaft gestalten können, ist dies bei Verwendung von Monopolseifenlösung nicht der Fall. Letztere bildet mit dem Bittersalz, welches bekanntlich vielfach in der Appretur gebraucht wird, keine Ausscheidung, sondern — wie schon oben erwähnt wurde — eine sehr leicht in das Innere der Waren eindringende Emulsion. Für die Appretur ist mithin das geschilderte Verhalten der Monopolseife von größter Wichtigkeit. Die Monopolseife läßt sich zum Appretieren von Woll- und Halbwollwaren, Baumwoll- und Leinenwaren verwenden; auch für Seiden- und Halbseidenappretur ist sie geeignet. Bei der Herstellung der Appreturmassen kommen alle Fette und Oele, welche man sonst zum Geschmeidig- und Weichmachen benützte, in Wegfall, denn sie werden durch Monopolseife ersetzt. Zur Veredlung der genannten Waren dient hauptsächlich die Bittersalz-Dextrin- oder Kartoffelstärkeappretur. Man löst bei der Bereitung der Appreturmasse das Bittersalz (ev. Chlormagnesium) und Dextrin, jedes für sich, kühlt die Lösungen auf ca. 50° C. ab und vermischt sie dann mit den übrigen Bestandteilen. Die erforderliche Monopolseife [bei Wollappretur genügen im allgemeinen 1—2 Gramm, bei Baumwoll- und Leinenappretur 4—6 Gramm (und darüber), bei Seiden- und Halbseidenappretur ca. 2—3 Gramm für je 1 Kilogramm Appreturmasse], bringt man in feingeschnittenem Zustande in etwa der gleichen Menge Wasser unter Dampfanwendung zum Schmelzen, fügt zweckmäßig etwas von der Dextrinlösung bei, verdünnt mit heißem Wasser (Verhältnis ca. 1 : 10), läßt sodann die Lösung durch ein Sieb gehen und verrührt sie während ca. 15 Minuten mit der übrigen, bereits zusammengestellten Appreturmasse, die eine Temperatur von ca. 50° C. aufweisen soll. Wenn sehr stark saures Dextrin [besonders in hohen Konzentrationen (12—14° Bé)] verwendet wird, so findet leicht eine Fettstoffausscheidung statt. Um diesem Mißstand vorzubeugen, setzt man dem Dextrin soviel Ammoniak zu, daß blaues Lackmuspapier sich nicht mehr stark rötet. Gleicherweise kann auch die Monopolseifenlösung durch etwas Salmiakgeist alkalisch gemacht werden. Da man die Wahrnehmung machte, daß sich unter Umständen aus einer Bittersalz enthaltenden Appreturmasse Bittersalz wieder ausscheidet und dann die appretierte Ware nicht die genügende Beschwerung erhält, so empfiehlt es sich, der Appreturmasse selbst stets etwas von dem gut bindenden Dextrin zuzusetzen, wodurch verhindert wird, daß Bittersalz ausfällt. Bekanntlich müssen die im Handel vorkommenden Appretur- und Schlichtpräparate behufs Ausführung des Appretierens bezw. Schlichtens gewöhnlich entsprechend verdünnt werden. Beim mehrtägigen Stehen solcher Verdünnungen setzt sich an deren Oberfläche Schimmel an, wenn nicht vorher dem zu verwendenden Appretur- bezw. Schlichtmittel eine antiseptische Substanz beigefügt wurde.

Die Appreturmassen, welche man unter Zusatz von Monopolseife (an Stelle der seither benützten Oele) herstellt, besitzen aber eine gute Haltbarkeit, da durch die Seife der Schimmelbildung vorgebeugt wird. Auch eine Verminderung des bei der Verbindung von



Leim und Fettstoffen auftretenden üblen Geruches findet statt. Wie schon oben erwähnt wurde, wird bei Verwendung einer Monopolseife enthaltenden Appreturmasse wegen des dieser Seife eigenen Netz- und Durchdringungsvermögens das gleichmäßige Eindringen der Masse in die Stoffe erleichtert. Man kann durch den Zusatz von Monopolseife bewirken, daß die Waren einen geschmeidigen und weichen Griff erhalten, der sich auch beim Lagern in feuchten Räumen, oder bei feuchter Witterung nicht verändert; außerdem läßt sich dabei doch eine entsprechende Beschwerung erzielen. Die Monopolseife eignet sich besonders sowohl zur Appretur von Woll- und Halbwollwaren, als auch von Baumwoll- und Leinenwaren.

Auf Grund der in vorliegenden Darlegungen geschilderten Versuchsergebnisse verdient die Monopolseife den seither in der Appretur — besonders zum Weich- und Geschmeidigmachen der infolge einer Stärkeappretur oder aus irgend einem andern Grunde sich hart und rauh anfühlenden Gewebe und Garne — vielfach verwendeten Türkischrotölen vorgezogen zu werden. Neuerdings kommt auch Monopolbrillantöl (Stockhausen & Traiser, Krefeld) in den Handel, das sich in analoger Weise wie Monopolseife zur Appretur verwenden läßt. In der Wirkungsweise ist Monopolbrillantöl, welches eine klare, dicke, gelbe Flüssigkeit darstellt, der Monopolseife vollkommen gleichwertig, nur hat man ungefähr die doppelte Menge wie von Monopolseife zu nehmen, um den gleichen Effekt zu erzielen. Vor dem Zusatz zur Appreturmasse wird das Monopolbrillantöl mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt; im übrigen wendet man genau das bei Monopolseife angegebene Verfahren an. Für je 1 Liter Appreturmasse genügt im allgemeinen ein Zusatz von 8—12 Gramm Monopolbrillantöl. Da man, wie schon erwähnt wurde, mittels dieses neuen Appreturmittels die gleiche Wirkung wie mit Monopolseife erreichen kann und außerdem die Handhabungsweise sehr bequem ist, so hat sich dasselbe sofort in der Appretur Geltung verschafft und wird bald allgemein verwendet werden. Bei den mit Türkischrotölen behandelten Waren macht sich der Uebelstand bemerkbar, daß sie meistens nach einiger Zeit sehr unangenehm nach ranzigem Oel riechen. Die Vorteile der Monopolseife und des Monopolbrillantöls in der Appretur (bezw. Schlichterei) lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Klare, leuchtende Farben, keine trüben Stücke, keine Flecke;
2. Angenehmer, natürlicher Griff, selbst bei hoher Beschwerung;
3. Geruchlosigkeit der appretierten Waren auch nach langem Lagern;
4. Hohe Ausgiebigkeit.

Nach Gustav Hefter (Technologie der Fette und Oele, 3. Band, p. 511) sollen sich auch bei Verwendung gewisser Türkischrotölpräparate, wie Universalöl[1]) und Turkonöl[2]), in der Appretur gute Resultate erzielen lassen. Unter der Bezeichnung „Este-Oel"[3]) kommt in neuester Zeit eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit in den Handel, welche eigenartig riecht und spezifisch schwerer ist wie Wasser. Mit letzterem kann „Este-Oel" bei anhaltendem Schütteln gemischt werden; nach einigem Stehen setzt sich ein Teil der spezifisch schwereren Flüssigkeit zu Boden, während ein anderer Teil derselben in feinen Tröpfchen verteilt bleibt. Das Präparat eignet sich für die Appretur von Sammt und Plüsch. Es ermöglicht eine gleichmäßige Verteilung der Appreturmasse und verleiht außerdem der Ware einen höheren Glanz.

[1]) Dr. Schmitz in Heerdt a. Rh.
[2]) Buch & Landauer in Berlin.
[3]) Stockhausen & Traiser in Krefeld.

Von den Beschwerungs- und Füllmitteln (Gruppe 3) ist China-Clay (auch Chinesisch-Weiß genannt) ein fetter, schneeweißer Ton, welcher sich durch besondere Plastizität (Bildsamkeit) und gutes Deckvermögen auszeichnet. Man benützt China-Clay, der aus England eingeführt wurde, wie Pfeifenton. Letzterer ist zwar fast eisenfrei, er enthält aber in den meisten Fällen auch im geschlämmtem Zustande noch feine Quarzteilchen; erst in neuerer Zeit kommt Pfeifenton im Handel vor, welcher vollkommen sandfrei ist. China-Clay wird aber im allgemeinen für Appreturzwecke dem Pfeifenton vorgezogen. Der China-Clay ist weniger fett wie Pfeifenton und greift die Gewebe nicht im geringsten an. China-Clay wird in gleicher Weise wie der schon länger bekannte Pfeifenton verwendet. Wenn man China-Clay in nassem Zustande einer Lösung beifügt, so verteilt er sich in letzterer zu einem feinen Schlamm; wird er mit Wasser angerührt auf ein Gewebe gebracht, so setzt er sich in feinster Verteilung in den Poren desselben fest. Man gebraucht zur Zeit China-Clay in großem Maßstabe, um den Appreturen einen weichen, geschmeidigen und fetten Griff zu geben. Talk (Federweiß) kommt in derben Massen als Magnesiumsilikat vor; er ist grünlich oder graulich weiß, zeigt ein blättriges Gefüge, und fühlt sich fettig an. In gemahlenem Zustande bildet der Talk ein zartes, weiches Pulver, das man in der Appretur als Ersatz für China-Clay gebraucht. Die in neuerer Zeit im Handel vorkommenden „Textilpulver" bestehen in den meisten Fällen hauptsächlich aus Talk bezw. China-Clay. Talk (auch als Talkum bezeichnet) ist ein Mineral von besonders fettem, weichen, geschmeidigen Griff. Unter den mineralischen Stoffen ist Talk der weichste (Härte 1). Er wird in neuerer Zeit besonders dann verwendet, wenn in der Appretur ein voller, geschmeidiger, milder Griff erzielt werden soll. Bei Herstellung von Appreturmassen ist zu berücksichtigen, daß Stärkemehl, Reismehl u. dgl. den Geweben Halt geben; Talk und Permanentweiß (Schwerspat) verleihen das nötige Gewicht, Seife und Glyzerin (oder ein entsprechendes Ersatzmittel) Weichheit. In der Gardinen-Appretur bietet Talk (Textilpulver) einen besonderen Vorteil wegen seiner Leichtigkeit. Talk kann schwebend erhalten werden und sinkt in der Flotte nicht unter. Talk verleiht auch Glanz; im Handel befindliche Stärkeglanzmittel bestehen häufig aus Talk, Stärke und stärkehaltigen Substanzen. Für die Appretur von Leinenwaren ist „Lilientalkum" zu empfehlen; bei Verwendung des letzteren werden die Leinengewebe hervorragend weiß und glänzend. Im übrigen gebraucht man Talk besonders zur Appretur von Shirting, Chiffons, Streifsatine usw. Vielfach wird Talk auch als Schlichte gebraucht.

Da eine eingehendere Besprechung der am häufigsten benützten Beschwerungs- und Füllmittel zu umständlich wäre, so sollen nur diejenigen Eigenschaften derselben berücksichtigt werden, welche für die Appretur von Wichtigkeit sind. In der Appretur verwendet man gegenwärtig das in zerfließlichen Krystallen erhältliche Chlormagnesium, um den Geweben Weichheit zu verleihen. Wegen der Zersetzung dieses Salzes beim Erhitzen darf die mit Chlormagnesium appretierte Ware nicht erhitzt und auch nicht heiß getrocknet werden; durch die beim Erhitzen frei werdende Salzsäure würde man vegetabilische Fasern (Baumwolle) zerstören. Das eine weiße, zerfließliche Masse bildende Chlorzink verwendet man beim Appretieren hauptsächlich wegen seiner antiseptischen Eigenschaften, die das Salz befähigen, jede Schimmelbildung hintanzuhalten. Chlorzink zieht leicht Wasser aus der Luft an. Zur Beschwerung der Gewebe gebraucht man es im Gemenge mit Chlormagnesium, indem dem letzteren Salze

ca. 1/10 seines Gewichtes Chlorzink beigemischt wird. Baryumsulfat (Permanentweiß), ist sehr schwer und beinahe völlig unlöslich in Wasser und in Säuren. Wegen dieser Eigenschaften und seiner neutralen Reaktion, wodurch jeder nachteilige Einfluß auf die Gewebe vermieden wird, benützt man es in der Appretur; aus letzteren Gründen findet auch Baryumkarbonat Verwendung zu Appreturzwecken. Das im Handel vorkommende kristallisierte Bittersalz (Magnesiumsulfat), welches in trockener Luft etwas verwittert, ist in Wasser leicht löslich; die Lösung reagiert neutral. Man gebraucht das Bittersalz in der Appretur, um den Waren Griff zu geben. Die Stoffe werden durch eine konzentrierte Bittersalzlösung passiert und dann getrocknet. Durch diese Imprägnierung verleiht man den Zeugen scheinbar die Qualität und das Gewicht dichter, stoffreicher Gewebe, da sich die weichen Bittersalzkriställchen fest mit den Fasern vereinigen. Beim Waschen wird die scheinbar dichte Ware wieder zu einem losen, unansehnlichem Zeuge; sie verliert hierbei auch bedeutend an Gewicht. In neuerer Zeit verwendet man statt des früher benützten Magnesiumkarbonats das sogenannte Magnesiumweiß als Füllmittel beim Appretieren. Magnesiaweiß ist ein Gemenge von Kalziumsulfat mit Magnesiumhydroxyd.

Von hygroskopischen Substanzen gehören zur 3. Gruppe das Glyzerin und die Glykose. Man setzt das Glyzerin (Oelsüß) wegen seiner sehr geringen Flüchtigkeit und seiner großen Fähigkeit, Wasser aus der Luft anzuziehen, den Appreturmassen zu, um deren völliges Austrocknen und das Hart- und Brüchigwerden zu verhindern. Außerdem wird das Glyzerin als Schutzmittel der Schlichte in der Weberei beigefügt. Glyzerin reagiert neutral, es verändert sich nicht an der Luft, zieht aber aus derselben Feuchtigkeit an. Nur in Winterkälte erstarrt Glyzerin zu einer kristallinischen Masse. Glykose (Glukose, Traubenzucker, Dextrose) ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Glukose kommt in festen Massen (Blockzucker) oder als weißes Pulver, in Hutform oder als Syrup in den Handel.

Es wurde schon früher bemerkt, daß man ein neues Präparat, Mollose genannt,[1]) nicht nur als Ersatz für Glyzerin, sondern auch für Glyzerin und Glykose (Glukose), welche oft zusammen gebraucht werden, in der Appretur mit besonderem Vorteil verwenden kann.

Von den antiseptischen oder fäulniswidrigen Mitteln (Gruppe 4), welche bekanntlich den Appreturmassen zugesetzt werden, um Pilzwucherungen zu verhindern und überhaupt die Haltbarkeit zu steigern, wurde Zinkchlorid schon erwähnt. Für manche Zwecke gebraucht man auch Zinksulfat (Zinkvitriol), das in Wasser leicht löslich ist. Salizylsäure, die im großen aus Phenol (Karbolsäure) dargestellt wird, bildet schneeweiße Nadeln und ist geruchlos. In Wasser löst sich Salizylsäure schwer auf (3 Teile Salizylsäure in 1000 Teilen Wasser), hiegegen ist sie leicht in Weingeist löslich. Im Handel unterscheidet man eine kristallisierte und eine präzipitierte amorphe Säure. Die Salizylsäure wirkt sehr kräftig antiseptisch und gärungswidrig. Für 1 Liter Appreturmasse oder 1 Kilogramm der Hilfsmaterialien, wie Weberschlichte, Leim usw. gebraucht man ca. 1,25 Gramm. Die mit Salizylsäure behandelten Substanzen und Gemenge entwickeln niemals einen üblen Geruch und sind auch dem Verderben (Pilzbildung usw.) nicht unterworfen. Die Salizylsäure bildet zahlreiche Verbindungen (salizylsaures Natrium, salizylsaures Ammonium etc.), welche nicht giftig und sehr wirksam gegen Fäulnis sind. Betanaphthol (Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. Main) bildet in reinem Zustande glänzende Blättchen von phenolartigem Geruch und kommt in Stücken oder auch gemahlen in Form eines weißen Pulvers in den Handel. Es schmilzt bei 128° C. und siedet bei 290° C. Das gemahlene Produkt bietet gegenüber dem in Stücken den Vorteil der leichteren und sicheren Löslichkeit, schon durch Uebergießen mit heißem Wasser und Zusatz von Natronlauge wird es rasch in Lösung gebracht. Behufs Herstellung einer Naphthollösung teigt man 1 Teil Betanaphthol mit 10 Teilen heißem Kondenswasser zu einem Brei an, fügt die entsprechende Menge Natronlauge zu und erwärmt, (wenn nötig), bis alles Naphthol klar gelöst ist. Betanaphthol ist aber schwer in kaltem und heißem Wasser (ohne Zusatz von Natronlauge) löslich. Betanaphthol muß in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden, da es sich infolge längerer Einwirkung von Luft und Licht etwas bräunt. In der Appretur dient Betanaphthol in neuerer Zeit als antiseptisches Mittel. Phenol (Karbolsäure) bildet in reinem Zustande eine weiße kristallische Masse, die in Wasser wenig löslich ist. Sie ist giftig und ätzt die Haut. Gewöhnlich erhält man die Karbolsäure als eine ölartige, rötliche Flüssigkeit von eigenartigem, charakteristischem, aber nicht angenehmen Geruch; an der Luft wird letztere allmählich ganz rot. Karbolsäure löst sich in 15 Teilen Wasser, auch ist sie leicht in Alkohol löslich. Die Karbolsäure ist ein vorzügliches Antiseptikum; in der Appretur wird sie aber nicht mehr so häufig (wie früher) benützt, jedoch findet sie als Zusatz zur Schlichte noch vielfach Verwendung.

Formaldehyd ist eine flüchtige, in Wasser leicht lösliche Verbindung von stechendem Geruch. Formaldehyd kommt in Form einer 30 bis 40prozentigen wässerigen Lösung, die eigentümlich, scharf stechend riecht, gewöhnlich unter der Bezeichnung „Formalin oder Formol" in den Handel. Letztere dient als antiseptisches und desinfizierendes Mittel. Als Konservierungsmittel kommt in neuerer Zeit auch ein Formaldehydprodukt unter der Bezeichnung „Formatol[1]) in den Handel. Es eignet sich zum Haltbarmachen von Appreturmassen aus Weizen-, Kartoffel-, Mais- und Reisstärke, Gummi usw. Ein Zusatz von 30 bis 50 Gramm Formatol auf 1 hl Appreturmasse soll eine genügende Desinfektion bewirken. Bei der Anwendung des Formatols mischt man dasselbe zunächst mit der zehnfachen Wassermenge. Beim Appretieren von Waren, welche voraussichtlich längere Zeit in feuchten, dumpfen Räumen lagern müssen, ist eine Erhöhung des Formatolzusatzes (ca. das Doppelte des obengenannten Quantums) empfehlenswert.

Von den Mitteln zum Nuancieren und Färben der Apprete (Gruppe 5) ist zunächst das Ultramarinblau hervorzuheben. Dieses sogenannte Blaumittel soll keine Streckmittel enthalten; das im Handel vorkommende Produkt ist oft durch Zusatz von Kreide, Magnesia, Gips, Schwerspat (Permanentweiß) usw. gestreckt. Bei stark gestreckten Sorten findet sich nicht selten auch noch ein Glyzerinzusatz, welcher dazu dient, die Farbe dunkler erscheinen zu lassen. Ultramarinblau wird (wie man schon früher erwähnte) dazu verwendet, um den gelblichen Stich eines Stoffes in mehr oder weniger weißes Weiß zu verwandeln. China-Clay und andere in der Appretur benutzte Substanzen absorbieren Ultramarin. Man soll in der Appretur hauptsächlich kieselsäurereiches Ultramarin benützen, da dieses durch saure Salze, Alaun usw. nicht oder nur langsam zersetzt wird. Wenn die Appreturmassen Neigung zum Sauerwerden zeigen oder saures Dextrin, Gummi usw. enthalten, so muß man denselben vor dem Ultramarinzusatz Soda (behufs Neutralisation) beifügen.

Zweckmäßig ist es, den Appreturmassen das Ultra-

[1]) Stockhausen & Traiser in Krefeld.

[1]) Ed. Schneider in Wiesbaden.



marin nach folgender Methode zuzusetzen: Man rührt das Ultramarin mittels einer Spachtel in einer Porzellanschale mit möglichst wenig Wasser zu einem dicken, zähen Brei an, setzt dann allmählich unter Umrühren Wasser zu, bis eine dünnflüssige Masse entsteht und gibt diese alsdann vor dem Fertigkochen zur Appretiermasse. Vorstehendes Verfahren ist dem Durchseihen durch ein feines Tuch vorzuziehen, und es wird durch dasselbe die Entstehung von feinen blauen Punkten auf den Geweben verhindert.

Das in reinem Zustande tiefdunkelblaue Pariserblau erhält vielfach indifferente Zusätze (z. B. Stärke, Gips, Kreide, Schwerspat usw.). Diese Zusätze besitzen verschiedene Deckkraft und können (derselben Quantität Pariserblau beigemengt) den Farbton ungleich beeinflussen. So wird z. B. durch Schwerspat oder Gips der Farbton wesentlich mehr herabgedrückt wie durch Stärke. Pariserblau und die übrigen Farben, wie Mineralfarbstoffe (Eisenoxyd, Ockerarten, Manganbraun, Mennige usw.), sowie Salzfarben u. dgl. dienen dazu, um einem weißen oder bedruckten Stoff eine bestimmte Farbe zu erteilen, oder bei einer gefärbten Ware, damit nicht ihre Färbung durch eine daraufkommende weiße Appreturmasse getrübt werde. — Wie schon eingangs dieser Abhandlung bemerkt wurde, umfaßt die Appretur alle Arbeiten, welche bezwecken, Textilstoffe jedweder Art derart zu verschönern bezw. zu veredeln, daß sie „marktfähig werden. Die mechanische Behandlung der Stoffe, welche das Reinigen (Waschen, Karbonisieren usw.), Walken, Rauhen, Ratinieren, Scheren, Schleifen, Bürsten u. dgl. umfaßt, konnte keine Berücksichtigung finden.

Kritische Betrachtungen der bayerischen Verordnung für Zelluloidbetriebe und Zelluloidlager.[1]

Von A. Jaeckel, Charlottenburg.

Zu den verschiedenen deutschen Verordnungen über die gewerbepolizeiliche Ueberwachung von Zelluloid- und Zelluloidwarenfabriken ist seit einiger Zeit bekanntlich noch eine bayerische hinzugekommen. Wir haben nunmehr wohl in den meisten deutschen Bundesstaaten besondere landespolizeiliche Vorschriften für die Zelluloidindustrie. Es ist zu bedauern, daß die Reichsregierung in dieser Sache bisher nicht die Initiative ergriffen und dem Reichstage eine einheitliche, für das ganze Reich geltende Vorlage, wie es dieser bereits gefordert, unterbreitet hat, um dieser Vielseitigkeit ein Ende zu machen. Mögen auch die einzelnen Verordnungen im großen und ganzen auf derselben Grundlage beruhen, so weichen sie doch in einzelnen Punkten mehr oder weniger stark voneinander ab, so daß der Fabrikant alle Verordnungen zur Hand haben und kennen muß, um den Vorschriften genügen zu können. Man wird mir vielleicht einwenden, daß es ja z. B. den in Bayern bestehenden Fabriken durchaus gleichgültig sein kann, welche Verordnungen in Preußen, Sachsen usw. maßgebend sind. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Bei dem ausgedehnten Handelsverkehr, der heute zwischen den einzelnen Bundesstaaten und Städten besteht, sind die meisten Fabriken gezwungen, in den größeren Städten, beispielsweise Berlin und Hamburg, ein größeres Lager, mindestens aber Musterlager zu halten, um ihre Kundschaft rasch befriedigen zu können. Fast alle aber besuchen die Leipziger Messe; sie sind also gezwungen, die einschlägigen Bestimmungen zu studieren, wenn ihnen nicht plötzlich die betreffende Behörde diese klar machen soll. Ich möchte deshalb sogar noch weiter gehen und den Wunsch aussprechen, daß, sobald die Reichsregierung sich zu einer dementsprechenden Vorlage an den Reichstag entschließt, sie sich auch mit dem befreundeten Oesterreich in Verbindung setzt, damit auch dieses sein bedeutend schärferes Gesetz modifizirt und im Einklang mit Deutschland ein möglichst gleichlautendes erläßt.

Betrachten wir nun einmal die beiden jüngsten deutschen Verordnungen, die preußische von 7. Mai 1910 und die am 1. Mai d. Js. in Kraft getretene bayerische. Die letztere hat sich augenscheinlich die erstere zum Muster dienen lassen und zeigt doch verschiedentlich starke Abweichungen von jener. Gleich anfangs führt die letztgenannte Verordnung „Allgemeine Bestimmungen“ auf, die man in der preußischen fortgelassen hat. Dieser allgemeine Teil, besonders die Anzeigepflicht, ist durchaus überflüssig, da schon die Gewerbeordnung dies vorschreibt. Eine Verordnung braucht aber schon Bekanntes und durch Gesetz Vorgeschriebenes nicht noch einmal zu wiederholen.

§ 3 der bayerischen Vorschriften deckt sich inhaltlich mit dem der preußischen (§ 1, 2), doch gibt die letztere in Anmerkung genau an, was als feuersichere und feuerfeste Konstruktion anzusehen ist. Dies ist ein großer Vorteil sowohl für die überwachende Behörde wie für den Fabrikanten, da dieser genau weiß, wie er sich den Ansprüchen jener gegenüber zu verhalten hat.

§ 6, 2 ist in der preußischen Verordnung nicht enthalten. Es ist mir auch nicht ganz erklärlich, was dieser Paragraph eigentlich will; denn Zelluloidstaub, der sich wie anderer Staub an den Wänden festsetzt, gibt es in Zelluloid- und Zelluloidwarenfabriken nicht. Beim Verarbeiten des Materials fallen wohl Späne ab, aber Staub entsteht niemals. Deshalb könnte diese Vorschrift getrost in der Versenkung verschwinden.

Die Bestimmung des § 7, daß die Fußböden glatt und fugenfrei, sowie leicht waschbar sein müssen, fehlt leider in der preußischen Verordnung. Dagegen könnte die weitere Anordnung, daß die Fußböden durch öfteres Bespritzen feucht zu halten sind, getrost fortbleiben. Man hätte doch lieber gleich fortwährende Berieselung vorschreiben sollen, denn die ganze Sache schützt doch vor einem Brande absolut nicht und bringt nur Unzuträglichkeiten für die in den Räumen beschäftigten Leute, die sich sogar den schönsten Rheumatismus dadurch holen können, mit sich. Es ist aber auch damit eine unnötige Erschwerung der Fabrikation verbunden, da die Leute fortwährend bei der Arbeit gestört werden. Die Bestimmung, daß die Fußböden täglich durch feuchtes Aufwischen gereinigt werden müssen, genügt vollständig.

§ 9, der ebenfalls in der preußischen Verordnung nicht vorhanden ist, hätte nach meiner Ansicht derartig gefaßt sein sollen, daß Fenster und dergleichen, die auf Gänge, Stiegen usw. hinausgehen, unbedingt verboten sind. Daß aber verlangt wird, daß derartige Fenster, wenn sie auf enge Gassen und kleine Höfe münden, fest vergittert sein müssen, damit Personen oder gegenüberliegende Gebäude nicht gefährdet werden, heißt doch den Teufel mit Belzebub austreiben. Bei einem Brande ist es durchaus nicht das Feuer, das das Leben der im Raume resp. Gebäude befindlichen Personen am meisten gefährdet, sondern die sich dabei entwickelnden giftigen Dämpfe. Lange bevor also die Betreffenden verbrennen können, haben sie meist den Tod durch Ersticken gefunden. Deshalb muß unbedingt verlangt werden, daß alle Fenster unvergittert, leicht zugänglich

[1]) Vgl. diese Zeitschrift 1912, Nr. 15, S. 298.

und leicht zu öffnen sind, damit den Dämpfen Abzug geschaffen wird und die im Raume befindlichen Personen, wenn ihnen der Rückzug abgeschnitten ist, durch Hinausstecken des Kopfes aus dem Fenster sich vor den Gasen einigermaßen schützen können.

Die letzte Vorschrift des § 10 ist ja ganz gut, aber auch überflüssig; denn jeder Fabrikant wird dafür sorgen, daß seine Maschinen stets sauber gereinigt und geputzt werden. Die sonst entstehenden Kosten an Betriebsstörungen und Reparaturen sind dann viel höher, als die für die kleine Mühe des Sauberhaltens. Das weiß jeder Fabrikant selbst.

§ 11 deckt sich wieder mit dem entsprechenden der preußischen Verordnung (§ II, 5). Ich kann aber auch hier nur wieder bedauern, daß nicht wenigstens die bayerische Verordnung neben den Wassereimern auch Eimer mit Sand zum Löschen in die Vorschrift aufgenommen hat, da beim Löschen mit Sand auch gleichzeitig die aufsteigenden Dämpfe erstickt werden, was ja, wie aus dem über § 9 Gesagten hervorgeht, die Hauptsache ist.

Den § II, 5 der preußischen Verordnung über Löscheinrichtungen vermisse ich in der bayrischen ganz. Es scheint dies übersehen zu sein und wird hoffentlich noch anderweitig geregelt.

Der Absatz 3 des § 12 fehlt leider in der preußischen Verordnung. Er ist daher als ein Fortschritt zu begrüßen, da gerade auf die Reinigung der Heizkörper in vielen Fabriken meist gar nicht geachtet wird.

Im § 13, der die Beleuchtung regelt, ist man leider von den preußischen Bestimmungen, die doch genug Spielraum lassen, abgewichen und hat außer elektrischem und Gasglühlicht auch die Verwendung anderer Lichtquellen zugelassen. Dies ist ein offenbarer Rückschritt und wäre besser vermieden worden. Wenn auch die Verordnung die Bestimmung enthält, daß die Flammen geschützt sein müssen, so fehlt doch die klare und knappe Bestimmung der preußischen Verordnung „offene Gasflammen und Petroleumlampen sind verboten" leider ganz. Dadurch kann immer wieder die ganze Sache umgangen werden.

Erst neuerdings hat der Brand in London gezeigt, daß ein solches Verbot sehr am Platze ist. Der stete Umgang mit der Gefahr stumpft das Gefühl für diese ab und macht selbst ältere Arbeiter — oft gerade diese am meisten — sorglos. Deshalb wäre es durchaus angebracht gewesen, jedes offene Licht, zu welchem Zweck es auch sei, strikte zu verbieten.

Die Vorschriften der §§ 15 und 16 hätten ebenfalls sehr gut fortbleiben können, da sie teils selbstverständlich sind, teils sich gar nicht durchführen lassen. Der § 15 macht deshalb auch selbst schon den Vorbehalt, daß „diese Vorschrift keine Anwendung findet auf Arbeiten, bei denen das Auftropfen von Wasser aus technischen Gründen unzulässig ist." Die überwachenden Behörden können aber gar nicht beurteilen, ob und wo dieses Auftropfen aus technischen Gründen unterbleiben muß. Das kann nur der Fachmann. Es ist hiermit unnützen Reibereien nur Tür und Tor geöffnet.

Sehr erfreulich und nachahmenswert sind dagegen die Vorschriften des § 17 für die Pressen, die in anderen Verordnungen fehlen. Da vielfach auch in Zelluloidwarenfabriken noch Pressen im Gebrauch sind, die mit Gas geheizt werden, aber jeglicher Schutzvorrichtung entbehren, hat diese Vorschrift die bestehende Lücke ausgefüllt und man kann nur wünschen, daß dies auch in anderen Verordnungen nachgeholt wird.

§ 20 enthält eine Vorschrift, die ich bisher in keiner Verordnung gefunden habe, die zwar für die größeren Städte ziemlich belanglos ist, für das platte Land aber von großem Nutzen sein kann. Diese Bestimmung, daß in jedem Betriebe der Arbeitgeber oder eine sonstige Person mit der Anstellung von Wiederbelebungsversuchen vermittels künstlicher Atmung vertraut sein muß, wird in den ersteren kaum zur Anwendung kommen, da hier die Feuerwehr rasch genug zur Stelle sein und selbst tatkräftig eingreifen kann. Auf dem Lande dagegen, wo dies meist nicht der Fall und der Arzt nicht so rasch zur Stelle zu schaffen ist, ist diese Vorschrift durchaus angebracht und wird auch hier, wenn überhaupt, zuerst in Kraft treten.

Die Vorschriften des § 24 über offene Verkaufsstellen, die die preußische Verordnung ebenfalls nicht kennt, entsprechen teilweise einem Wunsche der Arbeiter, den diese in einer Petition vom 8. März 1910 an den Reichstag ausgesprochen haben, und welche dieser am 17. Oktober 1911 dem Reichskanzler zur Berücksichtigung überwiesen hat.

In dieser Petition stellten unter Punkt 17 die Zelluloidarbeiter die Forderung auf, daß Zelluloidgegenstände in Handelsgeschäften nur in besonderen Räumen zum Verkaufe gestellt werden dürfen. Die Vorschriften des § 24 sind nun eigentlich nur eine Wiederholung der vorausgehenden und der schon lange bestehenden für leicht brennbare Flüssigkeiten. Daß aber der Forderung der Arbeiter nicht voll nachgekommen ist, zeigt, daß auch die Behörden die Durchführung derselben für unausführbar halten. Eine solche Vorschrift würde aber zum Nachteil nicht nur der Industrie, sondern vor allem der Arbeiter selbst ausschlagen, denn die meisten Handelsgeschäfte würden dann einfach diese Zelluloidwaren ganz fallen lassen und dafür Ersatz in anderem Material suchen. Dadurch aber würde manche blühende Fabrik brach gelegt und ihre Arbeiter beschäftigungslos werden.

Eine sehr wesentliche Abweichung bringt dann § 27 Absatz 1, der die Anwendung der Vorschriften auch auf die bestehenden Fabriken ausdehnt, während die preußische Verordnung nur von neuen Anlagen spricht. Zwar sollen nach § 27 Absatz 2 angemessene Fristen zur Beseitigung bestehender Mängel gewährt werden, resp. nach Abs. 3 vollständige Entbindung bei besonderen Schwierigkeiten oder unverhältnismäßig hohen Kosten eintreten. Was sind aber angemessene Fristen, besondere Schwierigkeiten oder unverhältnismäßig hohe Kosten? Das ist eine sehr heikle und individuelle Sache! Die überwachenden Behörden werden sich natürlich stets zu decken suchen und sich nur in den wenigsten Fällen überzeugen lassen, daß die Kosten unverhältnismäßig hoch, daß besondere Schwierigkeiten vorhanden sind und meist auf die Durchführung aller Vorschriften dringen. Dies führt natürlich dann oft zu einer unnützen Erschwerung des ganzen Betriebes.

Es wäre weit angebrachter gewesen, einfach zu sagen, daß die bestehenden Betriebe nach einer bestimmten Frist, vielleicht nach 5 Jahren, ebenfalls den Bestimmungen unterworfen werden würden und bis dahin die Vorschriften durchgeführt haben müßten oder aber in neue, passendere Räume übersiedelt sein müßten. Dann hätten sie sich nach und nach darauf einrichten können, während sie jetzt meist unnütz Geld opfern und doch nur Flickwerk schaffen werden, daß weder sie noch die Behörden befriedigt, so daß sie über kurz oder lang sich doch geeignetere Räume suchen müssen.

Die übrigen Vorschriften stimmen fast wörtlich mit denen der preußischen überein, resp. sind deren Abweichungen nicht so bedeutend, um sie hier zu erwähnen.

Wenn nun auch beide Verordnungen sich in vielem decken, so weichen sie doch in anderen, wie wir aus vorstehenden Erläuterungen ersehen, wesentlich voneinander ab, so daß auf diesem Gebiete jetzt eine Zersplitterung vorhanden ist, die man nur bedauern kann. Der in Bayern wohnende Fabrikant kann doch, da wir ein einiges Deutsches Reich haben, verlangen, daß ihm das Leben nicht schwerer gemacht wird, wie dem preußi-



schen oder sächsischen usw. und umgekehrt gleichfalls. Es wäre schon aus diesem Grunde wünschenswert, wenn die Reichsregierung sich veranlaßt sähe, einer so blühenden Industrie entgegenzukommen und einheitliche Bestimmungen für alle Teile des Reichs zu schaffen; denn die Verhältnisse dieser Industrie liegen ja in Süddeutschland nicht anders wie in Norddeutschland.

Hoffentlich können wir in absehbarer Zeit eine derartige Verordnung zum Nutzen für die ganze Industrie begrüßen.

Ueber die Bestimmung der Mineralstoffe (Füllstoffe) in Kautschukwaren.

Vom K. Ober-Stabsapotheker Utz, Vorstand der chemischen Abteilung der hygienisch-chemischen Untersuchungs-Station des I. Armee-Korps, München. (Schluß.)

Zur quantitativen Bestimmung von Blei und Zink in Gummiwaren empfiehlt J. Boes (Apoth.-Zeitg. 1907, 1105) folgendes Verfahren: Man zerstört etwa 1 g des zu untersuchenden Gegenstandes in einem geräumigen und bedeckten Porzellantiegel durch Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure. Der schmierige Rückstand wird mit einem Gemisch von Natriumkarbonat und Salpeter gut gemischt und im bedeckten Tiegel vorsichtig geschmolzen. Die erkaltete Masse wird mit Salpetersäure ausgezogen, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand unter Zusatz weniger Tropfen Salpetersäure in Wasser gelöst und die Bleilösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte gefällt. Nach mehrstündigem Absetzen filtriert man ab, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aus, bis alle löslichen Anteile entfernt sind, und verdrängt alsdann aus dem Niederschlage die Schwefelsäure durch Alkohol. Nach dem Trocknen verfährt man dann in bekannter Weise. — Die Lösung von schwefelsaurem Zink wird zunächst mit Natriumkarbonat neutralisiert, dann mit Essigsäure angesäuert, mit hinreichenden Mengen Ammoniumrhodanid versetzt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man läßt im geschlossenen Kolben absetzen, wäscht den Niederschlag mit 5% Ammoniumrhodanid enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser anfangs durch Abgießen, schließlich auf dem Filter mit Schwefelwasserstoffwasser unter Bedeckung des Trichters aus. Man löst das noch feuchte Zinksulfid in Salzsäure, wäscht das Filter zunächst mit Salzsäure, dann mit heißem Wasser nach, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen und fällt nunmehr das Zink vorsichtig mit Natriumkarbonat. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen wird es als Zinkoxyd gewogen und als Zink berechnet.

H. Kühl (Südd. Apoth.-Zeitg. 1911, 135) läßt zur Bestimmung des Zinks eine genau gewogene Menge des zu untersuchenden Gegenstandes (etwa 2 bis 3 g) mit 3 bis 4 g eines Gemisches gleicher Teile Soda und Salpeter aufschließen. Die Schmelze wird in der Siedehitze in Wasser gelöst; nach dem Absitzen gießt man durch ein glattes Filter ab, der Rückstand wird dann dreimal mit etwa 100 ccm Wasser ausgekocht. Darauf löst man den Rückstand in etwa 20 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 1). Die Lösung wird unter Benutzung des verwendeten glatten Filters in einen 500 ccm fassenden Meßkolben filtriert, mit heißem Wasser nachgewaschen und zur Marke aufgefüllt. 100 ccm des Filtrates werden mit Ammoniak alkalisch gemacht, die Lösung dann mit Essigsäure angesäuert und mit Natriumazetatlösung versetzt. Schwefelwasserstoff fällt bei Gegenwart von Natriumazetat Zink quantitativ. Der Niederschlag wird dann in der bekannten Weise weiter behandelt. — Zur Bestimmung von Blei wird nach dem Entfernen des Zinks aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag dieser in einer gut glasierten Porzellanschale mit gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade bei 50 bis 60° digeriert, nach etwa 5 Minuten der Rückstand abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, darauf mit etwas heißem Wasser aufgenommen und dann nach Treadwell weiter gearbeitet.

Als einfachste Methode zur Bestimmung von Blei habe ich die Ermittlung durch Elektrolyse gefunden. Man löst die nach einem der bekannten Verfahren erhaltene Schmelze in Salpetersäure und verdünnt mit Wasser, so daß die Flüssigkeit schließlich 20 Volumprozent Salpetersäure enthält. Diese Lösung erwärmt man zweckmäßig auf 60 bis 65° und elektrolysiert mit einer Stromdichte $ND_{100} = 1{,}5$ Ampère. Will man bei gewöhnlicher Temperatur die Bestimmung vornehmen, so ist nur ein Zusatz von 10 Volumprozent Salpetersäure erforderlich; die Stromdichte beträgt dann $ND_{100} = 0{,}05$ Ampère. Das Blei schlägt sich dabei als schwarzbraunes Bleisuperoxyd auf der Anode nieder. Wenn die Fällung beendet ist, wovon man sich leicht überzeugen kann, so wird der Niederschlag auf der Anode, ohne daß der Strom unterbrochen wird, mit Wasser ausgewaschen und bei 200° getrocknet. Bleisuperoxyd mal 0,866 = Blei in der angewandten Menge des untersuchten Gegenstandes. Will man das erhaltene Bleisuperoxyd nicht längere Zeit trocknen, sondern das Blei rasch ermitteln, so erhitzt man das Bleisuperoxyd vorsichtig mittels einer Bunsenflamme, wodurch es in gelbes Bleioxyd übergeführt wird und als solches gewogen werden kann. Der Faktor ist in diesem Falle 0,9282.

Der Niederschlag von Bleioxyd läßt sich von der Elektrode leicht entfernen, wenn man diese in eine verdünnte Salpetersäure bringt und etwas erwärmt. Auch der Niederschlag von Bleisuperoxyd läßt sich leicht von der Elektrode wieder entfernen, wenn man die Elektrode in eine verdünnte Salpetersäure hängt und der letzteren etwas Oxalsäure, Zucker, Alkohol, Formaldehyd oder Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt.

Zur Bestimmung des Bleis durch Elektrolyse verwendet man am besten einen Apparat in der Zusammenstellung, wie sie A. Classen in seinem bekannten Werke: „Quantitative Analyse durch Elektrolyse" beschrieben hat. Da aber nicht viele Untersuchungsanstalten und Laboratorien in der Lage sein werden, sich diese immerhin ziemlich kostspieligen Vorrichtungen zu beschaffen, so sei hier eine sehr einfache Apparatur etwas eingehender beschrieben, die von S. Holzmann (Pharm. Zentralhalle 1908, XLIX, 417 u. ff.) für den gleichen Zweck angegeben wurde. Die Schmelze wird mit Salpetersäure von 10 Volumprozenten übergossen, so daß die Platinschale bis zu 3/4 ihres Inhaltes gefüllt ist. Die zur Aufnahme des Bleisuperoxydes dienende Elektrode, eine kleine Platinschale, wird nach der Angabe von Classen durch ein Sandstrahlgebläse an der Außenseite mattiert. Die so vorbereitete Elektrode wird an einem Filtriergestell in folgender Weise aufgehängt: Durch einen Flachkork von einem dem Lumen der kleinen Platinschale entsprechenden Durchmesser werden in der Mitte drei isolierte Kupferdrähte, sog. Klingeldrähte, von etwa 30 cm Länge geführt, deren etwa 10 cm lange Enden an drei möglichst weit auseinanderliegenden Stellen um den Rand des Korkes von unten nach oben gebogen werden. Die äußersten Enden steckt man in die Oberseite des Korkes hinein. Zweckmäßig erscheint die Aussparung des Korkes an einer oder mehreren Stellen mittels einer Rundfeile, um die Schale später bequem mittels Zange oder Pinzette vom Kork abnehmen zu

können. Die drei aus der Korkmitte nach oben ragenden isolierten Drahtstücke mit ihren blanken Enden werden zusammengedreht und in einer Entfernung von 5 bis 7 cm vom Flachkork an einer Klammer oder an einem Ring des Filtriergestelles mit einem entzweigeschnittenen Flaschenkork festgeklemmt. Durch das nun folgende Aufstecken der mattierten Platinschale auf den Flachkork ist eine gut leitende Verbindung des Kupferdrahtes mit dem Platin hergestellt. Das Festklemmen der drei isolierten Drahtstücke am Flaschenkork bedingt eine strenge Isolierung vom Filtriergestell. Unterhalb des in der vorstehend angegebenen Weise vorbereiteten Systemes wird auf einen blanken am Filtriergestell festgeklemmten Ring die große Platinschale mit der zu untersuchenden bleihaltigen Lösung gestellt. Durch Einsenkung der am Kork steckenden mattierten kleinen Schale in die große Schale ist alles zur Elektrolyse vorbereitet. Da nicht überall eine Akkumulatoren-Batterie mit niedriger Spannung, wie sie für die Elektrolyse des Bleies benötigt ist (= 0,04 bis 0,05 Ampère), zur Verfügung steht, benutzt man die heutzutage beinahe überall vorhandene Lichtleitung von 110 Volt Gleichstrom. Dies geschieht in der Weise, daß zwei fünfkerzige Glühlampen von 0,18 bis 0,2 Ampère Stromverbrauch und eine zehnkerzige zu 0,3 Ampère in Reihenschaltung (= Serienschaltung) als Widerstand verwendet werden. Der in dem hintereinander geschalteten System — Minus-Pol der Lichtleitung, 1., 2., 3. Glühlampe, große Platinschale, kleine Platinschale, Plus-Pol der Lichtleitung — herrschende Stromdichte beträgt bei Verwendung neuer, sonst keinen anderen Zwecken dienender Widerstandslampen etwa 0,03 bis 0,05 Ampère. Bei Verwendung älterer Lampen, deren Widerstand etwas größer ist, dauert die Fällung etwas länger. Zur Fällung von 0,1 g Blei als Bleisuperoxyd sind durchschnittlich 15 bis 20 Stunden benötigt, weshalb zu empfehlen ist, daß die in Anwendung gezogene Menge des zu untersuchenden Gummigegenstandes nicht viel mehr als etwa 0,1 g Blei enthält. Zweckmäßig läßt man die Bestimmung über Nacht gehen und findet morgens die Fällung beendet. Das Ende der Fällung wird in üblicher Weise erkannt. Am zweckmäßigsten erwies sich nach den Versuchen von Holzmann das um einige Millimeter tiefere Einsenken der Plus-Elektrode in die zu untersuchende Flüssigkeit. Zeigt sich nach Verlauf von einer halben Stunde keine neue Fällung mehr (Braun- oder Schwarzfärbung der Elektrode), so ist der Prozeß als beendigt zu betrachten. Die Plus-Elektrode wird nun am Filtriergestell um etwa 10 cm höher festgeschraubt und an einer der Aussparungen des Korkes mit einer Zange von diesem abgenommen; nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether trocknet man sie 15 Minuten im Trockenschranke bei ungefähr 100°. Die letzten Reste des dem Niederschlage anhaftenden Wassers werden durch Erhitzen der Platinschale von innen her über kleiner Flamme und unter geeigneter Hin- und Herbewegung entfernt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß die Schale nicht ins Glühen kommt.

Die Bleibestimmung in verschiedenen Bleipräparaten mittels der Elektrolyse hat nachstehende Resultate ergeben. Bemerkt möge werden, daß zu allen Bestimmungen je 0,1 g des betreffenden Präparates verwendet wurde.

Bleioxyd und Bleiweiß lösen sich leicht in der verdünnten Salpetersäure, auch das Bleichromat löst sich beim Erhitzen in der letzteren auf; die Lösungen können dann ohne weiteres der Elektrolyse unterworfen werden. Die Mennige lösen sich dagegen nur teilweise auf unter gleichzeitiger Abscheidung von braunem Bleisuperoxyd; um dieses in Lösung zu bringen, fügt man der verdünnten Salpetersäure etwas Wasserstoffsuperoxyd oder etwas Formaldehyd hinzu; die Lösung geht dann leicht und rasch von statten.

Präparat	Daraus erhalten Bleisuperoxyd g	Entsprechend Blei in %
Mennige I	0,0937	81,14
„ II	0,0939	81,32
„ III	0,0974	84,35
„ chemisch rein I .	0,1056	91,45
„ „ „ II .	0,1060	91,80
„ III	0,0744	64,43
„ IV	0,0840	72,74
„ V	0,0561	48,58
„ VI	0,0432	37,41
„ 0	0,1045	90,50
„ 0b	0,1045	90,50
„ 0d	0,0965	83,57
„ extrafein	0,1072	92,84
„ rot I	0,0777	67,29
„ rot II	0,0706	61,15
„ orange Ia	0.1050	90,93
„ 1	0.0524	45,38
„ 2	0,1090	94,39
Bleiweiß, rein	0,0873	75,60
„ extrafein	0,0578	50,05
„ superfein	0,0760	65,62
„ fein	0,0388	33,60
„ rein i. Pulver . .	0,0945	81,84
„ „ II	0,0945	81,84
„ III	0,0309	26,77
Kremserweiß	0,0930	80,54
Massicot (Bleioxyd) . . .	0,1070	92.66
Bleichromat	0,0751	65,04

Aus den oben angeführten Zahlen geht hervor, daß unter den Bezeichnungen „Bleiweiß, Bleimennige“ usw. Produkte von recht verschiedenem Gehalt an Blei und somit von stark variierender Reinheit in den Handel gebracht werden. Berücksichtigt man diese Tatsache, so ist es ohne weiteres klar, daß man aus dem bei einem Gummigegenstand festgestellten Bleigehalte nicht ohne weiteres in allen Fällen die angewandte Menge des als Füllmittel für den Kautschuk verwendeten ursprünglichen Bleipräparates berechnen kann.

Zur Bestimmung von Antimon verfährt man nach B. Wagner (Chem.-Zeitg. 1906, 30, 638; d. Zeitschr. f. Untersuchg. d. Nahrgs.- u. Genußm. 1907, 13, 225) folgendermaßen: In einem Porzellantiegel werden 0,5 bis 1 g möglichst fein zerschnittenen oder geraspelten Kautschuks in der fünffachen Menge eines Gemisches von 1 Teil Natriumnitrit und 4 Teilen Kaliumkarbonat gleichmäßig verteilt und noch mit einer 3 mm hohen Schicht des Salzgemisches überdeckt. Man erhitzt anfangs gelinde bei bedecktem Tiegel, dann stärker ohne Deckel, doch so, daß die entweichenden Dämpfe nicht in Brand geraten, schließlich bis zum Beginne des Schmelzens. Nach Zusatz von 1 bis 2 Messerspitzen fein gepulverten Kaliumnitrates wird weiter bis zum Schmelzen erhitzt, bis jede Spur unverbrannter organischer Substanz entfernt ist. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung der Schmelze wird zum Sieden erhitzt, das Filtrat warm mit Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag im Asbestfilterrohr gesammelt, im Kohlensäurestrom getrocknet, geglüht und als Sb_2S_3 gewogen. Vermutet man noch andere Metalle, so sammelt man den Sulfidniederschlag zuerst auf einem Papierfilter, löst in Schwefelammonium und fällt das Filtrat mit Salzsäure.

F. Jacobsohn (Gummi-Zeitg. XXII, 1907/8, 389) empfiehlt für die Bestimmung des Antimons in nachstehender Weise zu arbeiten. Es wurde in Betracht gezogen, daß die Bestimmung als Sulfid auf gewogenem Filter, selbst nach gründlicher Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, nicht sehr zuverlässig ist und diejenige als schwarzes Trisulfid im Goochtiegel oder in Asbestfilterröhren durch Erhitzen im Kohlensäurestrom viel Zeit und Vorsicht verlangt. Er hat deshalb die absolut exakte Bestimmungsmethode als glühbeständiges Antimontetroxyd angewendet. Zu diesem Zwecke wurden etwa

0,2 g des mit Schwefelkohlenstoff extrahierten Produktes im Porzellantiegel unter einem durchbohrten Uhrglase mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydiert und weiterhin in bekannter Weise behandelt. Das so erhaltene Antimontetroxyd enthält selbstverständlich noch alle etwa vorhandenen Mineralbestandteile. Da aber Antimonverbindungen beim Erhitzen mit Chlorammonium als Antimonchlorid flüchtig sind, während z. B. reines Kalziumsulfat mit Chlorammonium sich nicht im geringsten verändert, so kann man mittels der Methode das Antimon durch Differenz und gleichzeitig direkt die Mineralbestandteile bestimmen. — Die direkte Bestimmung der mineralischen Verunreinigungen wurde derart vorgenommen, daß man das Ausgangsmaterial oder die vom freien Schwefel befreite Substanz mit Salzsäure in einer Schale auf dem Wasserbade eindampfte. Wenn viel freier Schwefel enthalten ist, so schwärzt sich der Rückstand durch Bildung von Antimontrisulfid. Man oxydiert sodann mit einigen Tropfen Salpetersäure. Den oxydierten Rückstand nimmt man mit Salzsäure und etwas Weinsäure auf, filtriert von der unlöslichen Kieselsäure ab, fällt das Antimon in Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtriert wiederum, ohne das Antimon zu bestimmen, und scheidet Kalzium und etwaige andere Mineralbestandteile nach bekannten Methoden ab.

Die quantitative Bestimmung des Goldschwefels und des Zinnobers in vulkanisierten roten Gummiwaren erfolgt nach Frank und Jacobsohn (Gummiztg. 1909, 23, 1046) in der Art, daß man eine gewogene Menge der klein geschnittenen Kautschukprobe in einem kleinen Schälchen, wie bei einer Schwefelbestimmung, zunächst mit Salpetersäure zweimal eindampft und dann, unter vorsichtigem Kaliumchloratzusatz, noch mehrmals mit Salpetersäure auf dem Wasserbade einengt und schließlich die Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure verjagt. Nun nimmt man mit Salzsäure auf und filtriert heiß nach dem Verdünnen mit Wasser. Hierbei ist häufig die genügend zerstörte organische Substanz hinderlich, weil die schmierige, leimige Masse die Filterporen verstopft, teilweise auch durch das Filter geht und das Filtrat trübt. Diesen Uebelstand kann man verhüten, wenn man den Kautschuk durch wiederholte Behandlung mit heißer, rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat in einem mit einem Uhrglase bedeckten Erlenmeyer-Kolben vollständig zerstört. Der Filterrückstand, der außer der Hauptmenge der organischen Substanz auch die etwa vorhandenen unlöslichen Silikate und Bariumsulfat enthält, wird in gewöhnlicher Weise verascht und zur Wägung gebracht. Im Filtrat wird die Säure zum größten Teil abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff in der Hitze das Quecksilber und das Antimon gefällt, hierbei empfiehlt sich ein ziemlich starker Zusatz von Chlorammonium. Das Quecksilber- und Antimonsulfid werden gemeinsam durch ein gewogenes Filter oder durch einen Goochtiegel filtriert, mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether zur Entfernung des freien Schwefels ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Alsdann wird das Antimonsulfid in bekannter Weise mit Ammoniumpolysulfid herausgelöst und das zurückbleibende schwarze Quecksilbersulfid in derselben Weise wie vorher ausgewaschen und zur Wägung gebracht. Zur Kontrolle der Antimonbestimmung empfiehlt es sich, das antimonhaltige Ammoniumsulfidfiltrat in einem Schälchen oder Tiegel einzudampfen, mit Salpetersäure zu Antimontetroxyd zu oxydieren und in dieser Form zu wägen.

Frank und Birkner (Gummiztg. 1910, 24, 554) arbeiten bei der Bestimmung von Zinnober und Goldschwefel in folgender Weise: 0,5 g der Hart- oder Weichkautschukprobe werden mehr oder weniger zerkleinert, mit 10 g Ammoniumpersulfat in einen Rundkolben von 100—150 ccm Inhalt gebracht und 10 ccm rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 darüber gegossen. Nach kurzer Zeit ist die Hauptreaktion vorüber; sie muß nun durch mäßiges Erhitzen auf dem Sandbade weiter geführt werden, bis die lebhafte Gasentwicklung vorüber ist, was nach 15—20 Minuten sicher der Fall ist. Finden sich dann noch rote Mineralteilchen in der Flüssigkeit, so muß man im Verlaufe von weiteren 10—15 Minuten noch 2—3 g Ammoniumpersulfat in Form der üblichen Kriställchen einzeln in das Reaktionsgemisch eintragen. Nach vollendeter Reaktion und wenn die Salpetersäure — erforderlichenfalls durch Erhitzen — abgeraucht und die Schmelze wasserklar ist, läßt man die Masse erkalten; sie erstarrt dabei zu einem weißen Kuchen, der sich leicht in warmem Wasser, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure, löst. Dabei löst sich alles auf bis auf die unlöslichen Mineralbestandteile der Mischung. Von diesen wird abfiltriert, reichlich verdünnt und in üblicher Weise die Bestimmung als Sulfid, bezw. Oxyd zu Ende geführt. Für technische Zwecke genügt es meistens, Quecksilber und Antimon als Sulfide zusammen zu fällen, quantitativ von Schwefel zu befreien und zusammen zu wägen und dann das Antimon durch Polysulfid herauszulösen und das Quecksilbersulfid, nachdem wieder der Schwefel herausgezogen wurde, zurückzuwägen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich die Bestimmung des Antimons und des Goldschwefels auf elektrolytischem Wege durchführen läßt; ich habe zur Zeit diesbezügliche Versuche in Angriff genommen und werde nach Abschluß meiner Untersuchungen an dieser Stelle darüber ausführlicher berichten.

Referate.

Höpfner und Burmeister: Technische Kaseine, ihre Untersuchung und Beurteilung (Chemiker-Zeitung.)

Die Anforderungen an ein Kasein für technische Zwecke differieren je nach Verwendung für Galalith bezw. Papier, bezw. Klebstoffe. Für die Beurteilung ist natürlich der wirkliche Kasein-Gehalt maßgebend, doch spielen auch Löslichkeit, äußere Beschaffenheit und Grad der Mahlung eine wichtige Rolle. Technisches Kasein soll unter Berücksichtigung größter Sauberkeit und Sorgfalt aus frischer Milch durch Säurung hergestellt, gut gewaschen und getrocknet sein, es soll nicht schmutziggelb, sondern möglichst hellgelb aussehen und keine mechanischen Verunreinigungen erkennen lassen. Der Geruch guter Kaseine soll frisch, nicht muffig oder ranzig sein und keineswegs an Käse erinnern. Nach Behandlung mit NH_3 dürfen bei mehrstündigem Stehen keine ungelösten festen Partikelchen zurückbleiben, sondern die ganze Menge muß eine klare Lösung von zäher fadenziehender Konsistenz bilden.

Analysengang technischer Kaseine. Zur Bestimmung des Wassergehalts werden 5 g in einer Nickelschale abgewogen und bei 100—105° C. (nicht höher) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; etwa 2 Stunden genügen für konstantes Gewicht. — Für Fettbestimmung wird das Bondzynskische Verfahren oder Soxhletsche Extraktion mit Aether + Petroläther empfohlen. — Zur Bestimmung der Asche (maximal 6% in technischen Kaseinen) werden 2—3 g der fein vermahlenen Substanz in einer Quarzschale abgewogen, vorsichtig verkohlt und mit Wasser ausgelaugt; man durchfeuchtet darauf den Rückstand mit Ammonsalpeterlösung, brennt ihn weiß, dampft den wässrigen Auszug ein, trocknet bei 100° C. und wägt; Säurekasein ist schwer veraschbar und zeigt im allgemeinen wenig Asche; Labkasein verbrennt leicht, besitzt aber einen bedeutend höheren Aschengehalt. — Zur Bestimmung der freien Säure werden nach Lunge 10 g Kasein mit 100 ccm Wasser geschüttelt (Zeit des Schüttelns und Temperatur berücksichtigen), filtriert, 50 ccm des Filtrats mit einigen Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit n/10 Kalilauge bis zur Rotfärbung titriert. — Stickstoff wird nach Kjeldahl bestimmt, indem man 0,5 g des feingepulverten Kaseins unter Hinzufügung von 25 ccm konzentrierter H_2SO_4, 5 g



wasserfreien K_2SO_4 und einem Kügelchen Quecksilber in dem bekannten langhalsigen Kolben verbrennt, das überdestillierende NH_3 in 25 ccm n/2 Schwefelsäure auffängt und die nicht verbrauchte Säure mit n/2 Lauge und Kongorot als Indikator zurücktitriert. — Durch Bestimmung der Löslichkeit in NH_3 bzw. in Borax läßt sich Sandgehalt feststellen, ferner alte, lang gelagerte Ware von frischer unterscheiden. Man wiegt 10 g lufttrockenes Kasein in einem Becherglase ab, übergießt es mit 50 ccm Wasser und setzt 1—2 ccm 33%igen Salmiakgeist zu. Nachdem die Mischung einige Stunden sich selbst überlassen ist, erwärmt man sie, falls noch keine Lösung eingetreten sein sollte, auf 60° C. Reine Kaseine quellen auf und geben eine zähe, viskose Lösung von durchsichtiger Beschaffenheit, langgelagertes Kasein löst sich trübe auf, ebenso eine bei zu hoher Temperatur getrocknete Ware. Sand und sonstige Verunreinigungen setzen sich am Boden ab und werden evtl. für sich weiter untersucht. Die Bestimmung des Löslichkeitsvermögens gegen Borax geschieht in der Weise, daß der Mischung von Kasein und Wasser gepulverter Borax bis zur Lösung von Kasein hinzugefügt wird.

Stickstoffgehalt. Man kann die Kaseine nicht auf Grund der N-Bestimmungen allein beurteilen, da es sich hier nicht um chemisch-reine Ware handelt, sondern um technische Materialien. Gewöhnlich rechnet man den in der fett- und aschenfreien Trockensubstanz gefundenen Stickstoff durch Multiplikation mit einem bestimmten Faktor (6,37 resp. 6,61 resp. 6,99) auf den Kasein-Gehalt um. Es ist noch weiter zu untersuchen, ob die Berechnung technischer Kaseine mit Hilfe einer Stickstoffzahl überhaupt befriedigende Resultate gibt und wie diese Zahl beschaffen sein muß. -s.

Parow, Die Darstellung des Dextrins und seine Verwendung (Chem. Ztg.). Unter dem Namen „Dextrin“ wird in der Technik eine große Menge von Stärke-Abbauprodukten zusammengefaßt, welche sowohl in ihren Eigenschaften als auch in ihrer Zusammensetzung sehr große Verschiedenheiten zeigen. Diese Verschiedenheit wird bedingt durch die Art und Qualität des Rohmaterials und durch die Art der Herstellung. In technischem Sinne verstehen wir unter „Dextrin“ alle diejenigen Stärke-Umwandlungsprodukte, welche auf Jod blauviolett bis rot reagieren, in kaltem Wasser teilweise oder ganz, in heißem Wasser vollständig löslich sind und neben Dextrin mehr oder weniger große Mengen von löslicher Stärke und Dextrose enthalten. Das Rohmaterial für Dextrin bildet das Stärkemehl aus Kartoffeln, Mais, Manioka und Weizen. Die Dextringewinnung erfolgt nach drei Verfahren: Rösten der Stärke mit oder ohne Säurezusatz, Kochen der Stärke mit verdünnter Säure und Einwirkung der Diastase auf die Stärke. Für die Industrie hat hauptsächlich das Röstverfahren Wert. Das Röstverfahren ohne Säurezusatz unterscheidet sich von dem mit Säurezusatz nur dadurch, daß bei dem ersteren das Stärkemehl ohne jede Vorbehandlung dem Röstprozeß unterworfen wird, und daß die Temperaturen während des Röstens der Stärke wesentlich höher als bei dem letzteren sind. Im allgemeinen unterscheidet man bei dem Rösten der Stärke folgende fünf Abschnitte: 1. Die Vorbehandlung, das Präparieren der Stärke; 2. das Rösten der Stärke; 3. das Kühlen; 4. das Befeuchten; 5. das Sichten des Dextrins. — Das Dextrin enthält im Mittel 10—12% Wasser, 5% Dextrose und 0,3% Asche; der Säuregehalt entspricht etwa 3 ccm n/1 Natronlage auf 100 g Dextrin. Das in kaltem Wasser Lösliche schwankt in sehr großen Grenzen; weißes Dextrin wird mit 20—75% Löslichkeit (im Mittel 45%) hergestellt; blondes Dextrin ist bis etwa 97% löslich und gelbes Dextrin soll in kaltem Wasser fast vollständig, in heißem Wasser fast klar löslich sein. — Die Verwendung des Dextrins ist eine sehr mannigfaltige. In der Hauptsache wird Dextrin in der Textilindustrie benutzt, in der Kattundruckerei zum Anmachen und Verdicken der Farben, zur Appretur von Stoffen, Leinen und Baumwollwaren. Ferner werden aus Dextrin hergestellt: Flüssige Kaltleime, russischer Leim, Universalleim, Arabin (Ersatz für Gummi arabicum), Salekum (für Kartonnagenfabriken zu Gummierzwecken). Dextrin wird verwandt für Papiergummierung, zum Gummieren von Briefumschlägen usw., für Pflanzenleime in den verschiedensten Formen und Farben, zum Stärken von Wäsche etc; schließlich findet Dextrin Verwendung in der Kristall-Gummifabrikation und in der Zündholzfabrikation. — Die jährliche Produktion an Dextrin beträgt in Deutschland etwa 300 000 dz im Werte von über 6,5 Mill Mark; die Hauptausfuhrgebiete für Dextrin sind Großbritannien und die Vereinigten Staaten von Amerika. -s.

E. J. Fischer: die Vulkanfiber, ihre Hersellung und Verwendung. (Gummiwelt).

Seit etwa 35 Jahren gelangt unter dem Namen Vulkanfiber, Vulkanfibre, Vulcanized fibre, Fibrit ein in Amerika zuerst hergestelltes Material von technisch wertvollen Eigenschaften auf den Markt, welches als Ersatzstoff für Hartgummi, Horn zu zahlreichen Spezialzwecken Eingang gefunden hat. Zu ihrer Herstellung wird Zellulose (Baumwollfasern oder Holzzellulose) durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln (conc. H_2SO_4 oder $ZnCl_2$) teilweise in den gelösten Zustand übergeführt (pergamentiert) und alsdann durch Pressen unter hohem Druck zu einer festen Masse wieder vereinigt. In Amerika verwendet man vielfach eine Chlorzinklösung von 65 bis 75° Bé. wovon man etwa 9 kg auf 1 kg Zellstoff braucht; man wäscht dann die Masse mit reinem Wasser so lange nach, bis die Masse von überschüssigen Chloriden frei ist; die Waschwässer verwendet man so lange, bis sie eine Konzentration von 30—40° Bé haben, dann fällt man daraus durch Sodazusatz Zinkkarbonat aus, das man als solches verkauft oder in Chlorzink zurückverwandelt. Die mit $ZnCl_2$ behandelte Zellstoffmasse ist sehr hygroskopisch und muß längere Zeit (1—2 Tage) der Einwirkung eines Gemisches aus conc. HNO_3 und conc. H_2SO_4 ausgesetzt, hierauf gründlich mit Wasser gewaschen werden. — In manchen amerikanischen Fabriken dient auch als Pergamentierungsflüssigkeit ein Gemisch von Chlorzink mit Schwefelsäure, durch welches die Zelluloserohstoffe in Form dünner Papierbogen gezogen, darauf schichtenweise übereinander gelegt und fest zusammengepreßt werden. Die erhaltenen Fibertafeln unterliegen einer sorgfältigen Wäsche in fließendem Wasser und werden darauf langsam getrocknet und zwischen geheitzten Walzen gepreßt. — Nach vorstehenden Verfahren erhält man harte Vulkanfiber; um biegsame oder flexible Vulkanfiber zu gewinnen, setzt man der behandelten Masse Fettsäure zu und wäscht das Preßgut nicht mit fließendem Wasser aus. — Die harte Vulkanfiber bildet eine hornartige, homogene, sehr harte Masse vom spez. Gew. 1,3, welche nicht springt oder bricht, hohe Hitzegrade aushält und auch hohen Druck verträgt; sie läßt sich gut bearbeiten, ist jedoch in der Wärme nicht plastisch. Eine glasartige Vulkanfiber wird nach dem D. R. P. 216629/1907 von F. Ahrens hergestellt. — Die Vulkanfiber läßt sich beliebig färben, polieren usw. Nach D. R. P. 241775/1910 sollen Vulkanfiberplatten zur Behandlung mit Lederpolitur dadurch geeignet gemacht werden können, daß man sie vorher erwärmt. — Vulkanfiber wird durch starke Säuren, teilweise erst nach längerer Berührung, oberflächlich zerstört; durch starke Laugen wird dieselbe etwas rascher angegriffen, indem solche das Material in den Quellungszustand versetzen. Gegen Wasser ist die Vulkanfibre empfindlich; sie kann, allerdings erst nach längerem Verweilen unter Wasser, z. B. nach 1½ Stunden, bis zu 10% aufnehmen, wobei ein starkes Aufquellen stattfindet. Die große Hygroskopizität ist für viele Verwendungsgebiete der Vulkanfiber der größte Uebelstand des sonst so brauchbaren Materials. — Vulkanfiber ist ein schlechter Wärmeleiter und läßt sich nur schwierig entzünden; beim Erhitzen entstehen zunächst Rauchwolken, dann Blasen, die mit explosionsartigem Knall zerplatzen; diese rühren vom Wasser her. Als elektrisches Isoliermaterial darf Vulkanfiber für Hochspannung nur unter Oel angewandt werden, bei Schwachstrom nur bedingungsweise. Sonst finden sowohl die harte als lederartige Vulkanfiber vielfache Anwendung. -s.

Hildebrand: Ersatzstoffe für Terpentinöl und deren Herstellung. (Neueste Erfindungen und Erfahrungen).

Der deutsche Schutzverein der Lack- und Farbenindustrie in Berlin hat folgendes festgesetzt: „Unter Terpentinöl ist nur unverfälschtes Terpentinöl zu verstehen; jedweder Zusatz von Mineralölen u. dgl. rechtfertigt nicht mehr die Bezeichnung „Terpentinöl“. Ein Terpentinöl-Ersatz darf nicht mehr als „Terpentinöl“ oder unter einer Bezeichnung, die den Glauben erweckt, es liege Terpentinöl vor, verkauft werden; Kienöl darf nicht einfach als Terpentinöl bezeichnet werden. Terpentinölersatzmittel dürfen die Bezeichnung „Terpentinöl“ nur in Verbindung mit einem nicht irreführenden Phantasienamen tragen. Als irreführende Bezeichnungen sind besonders zu nennen: a) Herkunftsbezeichnungen, b) Eigennamen oder Firmenbezeichnungen und c) Verstümmelungen des Wortes „Terpentinöl“. Als „synthetisches“ Terpentinöl bezeichnete Produkte müssen wirklich synthetisches, also auf künstlichem Wege hergestelltes echtes Terpentinöl sein. Die Bezeichnung „chemisch reines Terpintinöl“ ist unzulässig, da es solches nicht gibt.“

Am nächsten den Terpentinölen stehen und als bester Ersatz sind zu bezeichnen die Kienöle, weil sie ja im wesentlichen aus denselben oder doch ähnlichen Materialien wie letzteres hergestellt werden, allerdings nach anderen Verfahren, welche die von den echten Terpentinölen abweichende Zusammensetzung und die besonderen Eigenschaften der Kienöle bedingen; letztere enthalten zwar auch die wirksamen Bestandteile der Terpentinöle, nämlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe, unter welchen das Pinen der wichtigste ist, aber in geringerer Menge und auch mit anderen Eigenschaften als die des natürlichen Terpentinöles nebenbei enthalten die Kienöle auch noch Kresole und ähnliche Stoffe als Verunreinigungen. Den Kienölen stehen chemisch nahe die bei mittleren Temperaturen siedenden Harz-Destillate; letztere bestehen zwar ebenfalls aus Terpenen, die aber andre Eigenschaften besitzen als die in den echten Terpentinölen vorkommenden; außerdem enthalten sie noch nachteilig wirkende Harzöle. — Die aus der Klasse der Petroleum-Destillate stammenden Terpentinöl-Ersatzstoffe enthalten überhaupt keine Terpene, sondern bestehen in der Hauptsache aus gesättigten Kohlenwasserstoffen der Paraffin- oder Benzolreihe. — Wichtig für ein gutes Terpentinölersatzmittel ist eine genügende Lösungsfähigkeit, sowie Verdünnungsfähigkeit und Viskositätsgrad. — Es gelingt, Mischungen von Terpentinöl mit Benzin oder Mischungen mit Benzinen mit zyklischen Kohlenwasserstoffen von geeigneter Verdunstungsschnelligkeit und Lösungsfähigkeit herzustellen, welche für verschiedene Zwecke ebenso geeignet sind wie das teure französische oder amerikanische Terpentinöl. — (Näheres über Terpentinölersatzmittel cf. diese Zeitschrift 1912, Nr. 2, S. 25).

H. Ost: Die Azetolyse zu Dextroseazetat. (Chemiker-Ztg. 1912, S. 1099.)

Beim Azetylieren von Zellulose mit Essigsäureanhydrid und etwas konzentrierter Schwefelsäure vollzieht sich gleichzeitig Hydrolyse. Die hydrolytische Wasseraufnahme kann weit sicherer als durch die Elementaranalyse durch die Zunahme des Essigsäuregehalts der Ester nachgewiesen werden. Das Azetat eines Dextrins $C_{60}H_{102}O_{51}$ (mit 32 Hydroxylen) enthält 64,4% Essigsäure, gegen 62,5% des Zellu-



losetriazetats, das Zellobioseoctoazetat 70,8% und Dextrosepentaazetat 76,9%. Die Azetolyse der Zellulose ist mit Sicherheit bisher nur bis zum Zellobioseoctoazetat gelungen. Ost konnte die Azetolyse bis zum Dextrosepentaazetat durchführen. 1 Teil Zellulose wird mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid, dem 20% konz. Schwefelsäure zugegeben sind, 2 Tage auf 40 bis 45° C. erwärmt. Bei Verwendung von 8% konz. Schwefelsäure muß einige Monate auf 40—45° C. erwärmt werden. Beim Eingießen in Wasser fallen nur geringe Mengen von Zellobioseazetat und braune Huminsubstanzen. Durch Aether läßt sich aus der wässerigen Flüssigkeit ein Gemenge von Dextrosepentaazetat, tetra- und triazetat ausziehen, welches durch wiederholtes Azetylieren mit sehr wenig Schwefelsäure in der Kälte in reines α-Pentaazetat von 112° C. Schmelzpunkt umgewandelt wird. Die aus Dextrose mit Essigsäureanhydrid und Spuren von Schwefelsäure erhaltenen α- und β-Pentaazetate werden, wenn bei der Azetylierung viel Schwefelsäure und Erwärmung angewendet wird, zum Teil zu Tetra- und Triazetat verseift und schließlich zu Huminsubstanzen zerstört. Ost nimmt an, daß die Zellulose nur aus Dextrosegruppen aufgebaut ist. Piest.

Fußbodenfarben bezw. Lackfarben. (Farbe und Lack 1912, S. 256.)

Das Thema wird unter den verschiedensten Gesichtspunkten beleuchtet und in folgende Hauptabschnitte gegliedert: Eigenschaften der Fußbodenfarbe, Zerkleinerungsmaschinen, Vermahlung von Stückware, Nüancierung der Ockerfußbodenfarben (Ocker für sich oder gemischt mit Umbra oder auch mit Eisenoxydrot und Schwarzfarben; von chemischen Produkten sind zu nennen: Chromorange, Chromgelb, Bleigelb, Bleimennige, Bleisulfat, Lithopone, sowie Zinkgrau; Bleiweiß und Zinkweiß werden kaum benutzt, da sie im Lack klumpen; auch Teerfarblacke werden verwendet; ferner gehören hierher die verschiedenen Trockenmittel in fester Form wie: harzsaures Mangan resp. Bleimangan, Bleiglätte u. a. m.), Füllmaterialien (Blanc fixe, Schwerspat, Leichtspat und Gips), Herstellung auf trockenem Wege (Hauptaugenmerk wird auf recht feurige Farbentöne gelegt, die durch ganz bestimmte, durch die Erfahrung festgestellte Rezepte erreicht werden; derartige Mischungen werden hier angeführt), Deckkraft (durch Zusatz von Füllmaterialien [s. o.] werden die oft sehr teuren, aber gut deckenden und feurigen Materialien verbilligt, wodurch die Möglichkeit ihrer Verwendbarkeit noch bedeutend erhöht wird). Einfluß auf das Bindemittel (harzsaure Trockenmittel besitzen häufig einen Gehalt von freiem Harz, wodurch Eindicken und Klumpen des Lackes eintritt). Spezifisches Gewicht (man soll spezifisch schwere Materialen vermeiden, um das bei Fußbodenfarben sehr gefürchtete Absitzen zu vermeiden). Lichtbeständigkeit (kann immer nur von relativem Wert sein und kommt auf die Anforderungen an, die in den speziellen Fällen gestellt werden). Anfertigung nach Muster, Bindemittel (zu ihrer Herstellung dienen: Leinöl. Harz, Kopale und Trockenmittel [in neuerer Zeit auch Holzöl]; auch elastische Spirituslacke werden nicht selten verwendet, wo es sich um schnelles Trocknen handelt und die Ueberzüge nicht besonders beansprucht werden). In einer Tabelle werden die Resultate von Versuchen angeführt, die sich mit der Wirkung von Tuberkel-Typhus-etc.-Bazillen auf Lackschichten verschiedener Art beschäftigen, wobei unterschieden wird zwischen den Wirkungen in direktem und zerstreutem Tageslicht. F. Z.

Grundierfarben. (Farbe und Lack 1912, S. 281).

In Luxus- und Eisenbahnbau-Werkstätten, im Automobil- und Schiffsbau, in der Spielwaren- und Möbel-Industrie, in den Geldschrank- und Holzwaren-Fabriken u. a. m. spielt die Grundierung und deren Vorarbeiten eine ganz bedeutende Rolle für die spätere Lackierung, wenn nicht überhaupt die Hauptrolle. Das Abschleifen und ordnungsgemäße Verkitten gehört in der Regel zu den notwendigen Vorarbeiten. Es werden eine größere Anzahl Massen zur Grundierung von Holz tabellarisch angeführt. Für Eisen, das rissig und von unruhiger Oberfläche ist, wird zum Füllen sogen. Spachtelkitt fast in allen Fällen benützt. F. Z.

Dammarlacke. (Farbe und Lack 1912, S. 288.)

Dammarlacke, die bekanntermaßen bei der richtigen Behandlungsweise gegen Witterungseinflüsse, scharfe Beize etc. ganz besonders widerstandsfähige Ueberzüge geben, sind eine Zeitlang durch die sogen. Japan- oder Emaillelacke stark verdrängt worden, kommen aber in neuerer Zeit nicht nur in der Küchenmöbelindustrie, sondern überhaupt erfreulicherweise mehr und mehr wieder zu ihrem Recht. Die Trockenfähigkeit des Dammarlackes ist um so größer, je heller und reiner (wasserfreier) er hergestellt wird; er soll recht mager gehalten sein und keinen zu großen Oelzusatz haben. F. Z.

D. Spence und J. Young: „Apparat zur experimentellen Untersuchung der Heißvulkanisation". (Chemiker-Zeitg. Cöthen, XXXVI. Jahrg. Nr. 120, S. 1162—1163).

Die bis jetzt zur Verwendung gekommenen Verfahren zur Untersuchung der Kinetik der Heißvulkanisation können kaum Anspruch auf wissenschaftliche Genauigkeit machen. Spence und Young konstruierten deshalb zum Studium der Heißvulkanisation eigens einen Apparat, welcher den aufgestellten Forderungen vollständig entspricht. Mit diesem kann eine konstante und absolut gleichmässige Temperatur erzielt werden. Eine einfache Vorrichtung ermöglicht es, die Temperatur direkt und augenblicklich auf das zu vulkanisierende Material einwirken zu lassen. Die erste Bedingung zur Erlangung genauer Resultate besteht darin, alle isolierenden Lufträume zwischen dem zu vulkanisierenden Material und der Wärmequelle vollständig zu beseitigen. Ueberdies sollen nur ganz dünne Kautschukblättchen verwendet werden, um so die isolierenden Eigenschaften des Kautschuks selbst aufzuheben. Diese Punkte finden sich alle beim Verfahren von Spence und Young berücksichtigt, das darin besteht, die dünnen Kautschukblättchen zwischen zwei Zinnblechscheiben einzuklemmen und dann in einem auf konstanter Temperatur gehaltenen Glyzerinbad von großem Inhalt zu vulkanisieren. Eine Abbildung des Apparates befindet sich in der Originalabhandlung. Bei Verwendung dieses Apparates verschwinden die Knicke in der von Weber gezeichneten Vulkanisationskurve und damit auch die darauf begründeten weitgehenden Schlußfolgerungen und Theorien. Die Vulkanisationskurven werden in der Tat vollständig regelmäßig und sind diejenigen einer typischen chemischen Reaktion. Sie laufen geradeaus zu einem Gleichgewicht, wo die ungesättigten Valenzen des Kautschukkohlenwasserstoffes entweder vollständig mit Schwefel gesättigt sind oder aber der freie Schwefel vollständig vom Reaktionsfeld verschwunden ist. Dr. R. Ditmar.

Bücher-Besprechungen.

Der Kautschuk, seine Gewinnung und Verarbeitung, von **K. W. Wolf-Czapek.** Mit 40 Figuren auf Tafeln und im Text. Preis in weichem Leinenband 4 Mk. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Zw.-N., Berlin S 61.

Der Verfasser dieses Leitfadens hat sich das Ziel gesetzt, allen denen, die sich über das Gesamtgebiet des Kautschuks allgemein orientieren wollen, in knapper und verständlicher Form die wichtigsten Tatsachen und Erfahrungen über Natur, Gewinnung und Verarbeitung des Kautschuks zu vermitteln. Beginnend mit der Geschichte des Kautschuks, führt der Verfasser in übersichtlicher Gliederung des Stoffes die einzelnen Gebiete vor. Darüber gibt die folgende Inhaltsübersicht am besten Auskunft: Einleitung. 1. Herkunft und Gewinnung des Kautschuks: Die kautschukliefernden Pflanzen, Wildkautschuk und Plantagenkautschuk, Zapfung und Koagulierung. 2. Der Kautschuk im Welthandel: Kautschukproduktion und -konsum, Kautschuksorten und Kautschukhandel. 3. Chemie des Kautschuks: Latex und Kautschuksubstanz, Kunstkautschuk, die Vulkanisation des Kautschuks. 4. Zusatzstoffe: Mineralische und vegetabilische Zusätze, Faktis, Regenerierter Kautschuk. 5. Vorbereitung zur Fabrikation: Waschen des Rohkautschuks, Trocknen, Mischen, Kalandern, Patentgummi. 6. Kautschuklösungen. 7. Vulkanisation: Heißvulkanisation, Kaltvulkanisation. 8. Fabrikation der Weichgummiwaren: Formartikel ohne Einlagen, gespritzte und gepreßte Einlagen. 9. Gummierte Gewebe. 10. Artikel mit Einlagen. 11. Nahtlose Gummiwaren. 12. Fabrikation von Hartgummiwaren. Den Schluß des Buches bildet ein kleines Literaturverzeichnis, das jedem die Möglichkeit zu eingehenderem Studium der Spezialwerke gibt, und ein Stichwortregister, das die Auffindung der Stelle erleichtert, an der jedes einzelne Thema behandelt ist. Alle Darstellungen sind so gehalten, daß sie auch dem Nicht-Chemiker und Nicht-Techniker verständlich sind, doch findet auch der Fachmann befriedigende Auskunft über jede auftauchende Frage. Die Illustrationen sind zum größten Teile nach bisher noch unveröffentlichten Originalen hergestellt und umfassen in gleichem Maße die botanische wie die technische Seite des Gebietes. Der bekannte Verlag hat durch gute Schrifttypen und geschmackvolle Ausstattung dafür gesorgt, daß das kleine, aber umfassende Buch auch äußerlich einen vorzüglichen Eindruck macht.

Die Bandweberei. Bandwirkerei. II. Teil: Der Bandstuhl und die sonstigen Maschinen für die Bandweberei; Fachliches Rechnen; Die Garne; Die Kalkulation. Von **Otto Both,** Fachlehrer an der Preuss. höheren Fachschule für Textilindustrie zu Barmen. Zweite vollständig umgearbeitete und erweiterte Auflage. Mit 104 Abbildungen im Text. (Bibliothek der gesamten Technik, Band 202.) Preis in Ganzleinen gebunden 5 Mark 40 Pfg. (Leipzig 1912, Dr. Max Jänecke, Verlagsbuchhandlung.)

Von diesem bekannten Werke über Bandweberei ist nun auch der zweite Band erschienen, in dem der Bandstuhl und die sonstigen Maschinen für die Bandweberei, das fachliche Rechnen, die Garne und die Kalkulation in neuer, sehr erweiterter, eingehender Form dargestellt sind. Aus dem reichen Inhalt dessen Verständnis 104 in verhältnismäßig großem Maßstabe gehaltene klare und deutliche Abbildungen erleichtern, sei nur das wichtigste hervorgehoben. Zunächst werden die Vorarbeiten für die Bandweberei und die dazugehörigen Maschinen: Spul- oder Windemaschinen, Kettenschermaschinen, Spulmaschinen für das Schußgarn, Gummiumspinnungsmaschinen, Biesenmaschinen, Gimpenmaschinen behandelt. Der zweite Abschnitt des Werkes ist dem Bandstuhl gewidmet. Wir finden da zunächst einige geschichtliche Ausführungen und dann nach einem einführenden Abschnitt Kapitel über das feste Bandstuhlgestell, den Antrieb, das Getriebe, die Hauptwelle, die Kammrad- oder Exzenterwelle, die Bewegung der Kettfäden zur Fachbildung (Fachbildung, Schäfte und Schaftlitzen, Bewegung der Schäfte, Jacquardmaschine, Verdolmaschine, Harnisch, Bandstühle mit Schäften und mit Jacquard-Einrichtung, Kartenschlagen und Kartenschnüren, selbsttätige Kettenablaßvorrichtungen), die Vorrichtungen zum Eintragen und Anschlagen des Schuß- oder Einschlagfadens und die Vorrichtungen zum Abzug des fertigen

Bandes. Der dritte Abschnitt des Werkes behandelt die Spezialbandstühle und -maschinen (Nadelstuhl, Stühle für Doppelsamt, Bandstühle mit Doppelanschlag oder mit Quetschnadel, Stühle mit Treibriemen, Bandstuhl für Gummistrüpfe, der englische (Hattersley-) Bandstuhl, Litzen-Bandwebstuhl, Bastbandmaschine). Darauf folgt als vierter Abschnitt eine Darstellung des Bandwebens oder Bandwirkens mit den Unterabteilungen: Aufstellen und Richten des Bandstuhles, Ketteneinteilung und Einsetzen der Ketten, Einpassieren der Kettfäden, Bandweben oder Bandwirken, dem sich der fünfte Abschnitt über die Nacharbeiten anschließt. Im sechsten Abschnitt wird das fachliche Rechnen eingehend in folgenden Kapiteln behandelt: I. Rietberechnungen, II. Schaft- und Harnischberechnungen, III. Berechnung der Gängezahl für den Bandstuhlschläger (die Lade), IV. Bestimmung des Wirklohnes, V. Tourenberechnung, VI. Aenderung des Zugbaumes bei verschiedenen Schußdichten, VII. Berechnung des Patronenpapiers, VIII. Garne. Im letzten Abschnitt ist die Kalkulation in gleich eingehender Weise behandelt. Die so wichtige Kalkulation, sowohl die Längenkalkulation wie auch die Gewichtskalkulation wird sehr eingehend und interessant vom Anfang bis zur Kontrolle und der Festsetzung des Verkaufspreises besprochen sowie an einer ganzen Anzahl von Bandkalkulationen näher erklärt. (Baumw. Bänder, seid. Bänder, Wäscheband, Schuhstrippe, Metallband, Gummiband, Veloursborde usw.) Eine Anzahl Kalkulations- (Garn) Tabellen wird dem Benutzer des Buches besonders willkommen sein. Ein ausführliches Sachregister erleichtert das Nachschlagen und die Benutzung des Werkes in der Praxis. Wir können das gut ausgestattete und sehr preiswerte Buch allen Interessenten nur empfehlen.

Die Appretur der Seiden-, Halbseiden- und Samtgewebe von **Walther Knepscher** (Krefeld). — Mit 24 Abbildungen. — Verlag von Dr. Max Jänecke in Leipzig. 1912. — 201. Band der „Bibliothek der gesamten Technik".

Die verschiedenen Appreturarbeiten, die bei Seiden- und Samtgeweben vorgenommen werden, lassen sich wie folgt gruppieren: 1. Arbeiten, die eine Reinigung der Warenoberfläche herbeiführen: Sengen, Scheren, Bürsten; 2. Arbeiten, die eine Veränderung des Gefüges der Ware bezwecken: Imprägnieren mit Appretmasse, Brechen, Kalandern, Pressen; 3. Arbeiten, die das Aussehen der Warenoberfläche beeinflussen: Scheren, Rauhen, Kalandern, Pressen, Moirieren, Gaufrieren; 4. Arbeiten, die als Vorbereitung bezw. Abschluß der Appretur dienen: Aufbäumen, Messen, Legen, Rollen, Verpacken; 5. Arbeiten, die als Uebergang zwischen den verschiedenen Manipulationen dienen: Dämpfen, Einsprengen, Befeuchten mit Wasser. — Autor gibt zunächst kurze, einleitende Kapitel über die Appreturmittel und ihre Bestimmung, über die Zubereitung der Appreturmassen, sowie über verschiedene Appreturpräparate und behandelt dann eingehender und an Hand von Abbildungen der benötigten Maschinen die Appretur der Seiden- und Halbseidengewebe, sowie die Appretur der Florgewebe (Samte und Plüsche). Zum Schlusse werden einige besondere Appreturverfahren besprochen (Moirieren, Gaufrieren oder Pressen, wasserdichte Appretur, feuersichere Appretur etc.). Das kleine, etwa 40 Seiten umfassende Büchlein gibt einen gedrängten, aber guten Ueberblick. -s.

Meyers Geographischer Handatlas. Vierte, neubearbeitete und vermehrte Auflage. 121 Haupt- und 128 Nebenkarten mit 5 Textbeilagen und alphabetischem Register aller auf den Karten und Plänen vorkommenden Namen. In Leinen gebunden 15 Mark. Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig und Wien.

Daß „Meyers Geographischer Handatlas" soeben wieder in neuer, bereits vierter Auflage erscheinen konnte, ist an sich schon eine Empfehlung des Werkes, dessen besonderen Vorzug wir in seinem glücklich gewählten Lexikonformat erblicken. Im Gegensatz zu den großen Folianten, denen „Meyers Geographischer Handatlas" weder in der Reichhaltigkeit noch in der Güte der Karten nachsteht, finden wir gut übersichtliches Kartenmaterial in einem zwar starken, aber doch noch durchaus handlichen Band zusammengefaßt, der keine Unbequemlichkeit verursacht, wenn man ihn benutzt und der sich mit Leichtigkeit in jedem Bücherregal unterbringen läßt. Vergleiche mit der letzten Auflage lassen auf jedem Blatt des Atlas wesentliche Verbesserungen und vor allem Schritthalten mit den Zeitereignissen erkennen. In Neustichen präsentieren sich die Karten Ostindien (zwei Blätter), Arabien, Südafrikanischer Bund, Kleine Antillen, Alaska, Kaiser-Wilhelm-Land und Bismarck-Archipel, Böhmen, Oberitalien. Das sind prächtige, dem Atlas wirklich zur Zierde gereichende Karten, deren Maßstäbe, was ausdrücklich hervorgehoben zu werden verdient, denen der großen Handatlanten nicht nachstehen. Entbehrten in früheren Auflagen einige Karten wie Italien, südliche Hälfte, Ungarn, Bosnien, China usw eines natürlichen Abschlusses, so sind jetzt auch Mängel beseitigt und das geographische Bild gut abgerundet worden. Die Karte von Kamerun zeigt schon die bei den Marokkoverhandlungen so viel besprochenen Neuerwerbungen und hat die doppelte Größe erhalten; auch das ungeheure Konzessionsgebiet der französischen Gesellschaften finden wir hier kenntlich gemacht. Zahlreicher als früher sind überall da, wo der Maßstab der Hauptkarten nicht ausreichte, Nebenkarten beigegeben worden; von ihnen seien nur die hübschen Kärtchen des Suez- und Panamakanals angeführt. Den Verkehrswegen ist auch diesmal die von früher her bekannte Sorgfalt gewidmet worden; berücksichtigt sind sogar alle gesicherten Projekte, selbst solche in fremden Erdteilen. Das Register, das rund 103000 Namen aufweist, also gegen früher ein Mehr von 15000, erleichtert das Auffinden des Gesuchten durch doppelte Aufnahme der zusammengesetzten Namen und hat durch aufklärende Zusätze, Zusammenstellung der Badeorte, der Truppenübungsplätze usw. eine über den Rahmen eines bloßen Registers hinausgehende Bedeutung erhalten. Alles in allem, wir zollen der neuen Auflage von „Meyers Geographischem Handatlas", die wirklich verbessert und vervollkommnet ist, vollen Beifall und können das verdienstvolle Kartenwerk aufs beste empfehlen.

Patent-Bericht.

Chemische Verfahren (Patentklasse 12.)

Französisches Patent Nr. 438065. Teodor Kaczan und Piotr Kudla. Verfahren zur Herstellung eines zum Wachsen von Parkett bestimmten Gemisches. Man mischt 10 Teile fossiles Wachs, 15 Teile Stearin, 5 Teile Seife, 25 Teile gewöhnliches Terpentin, 10 Teile französisches Terpentin und 35 Teile amerikanisches Petroleum unter Erwärmen. K.

Französisches Patent Nr. 440733. Badische Anilin- und Soda-Fabrik. Neuer aus Zelluloseestern hergestellter Lack. Man benützt zum Lösen der Nitrozellulose oder des Zelluloids Salze der Ester des Zyklohexanols und Zyklopentanols bezw. ihrer Homologen und Derivate (z. B. Zyklohexanolformiat, Zyklohexanolazetat, β-Methylzyklopentanolazetat) und erzielt dabei ohne Entzündungsgefahr leicht bewegliche und genügend rasch verdampfende Flüssigkeiten, die beim Verdampfen ein sehr elastisches widerstandsfähiges Produkt hinterlassen. K.

Französisches Patent Nr. 444026. William Douglas Flaning. Holzfirnis. Man mischt 1,14 l rohes Leinöl, 1,14 l gewöhnliches Oel, 1,14 l Terpentin, 1,14 l Aethylalkohol, 1,14 l Weinessig, 28 g Bienenwachs gelöst in Terpentin, 28 g Antimontrichlorid und 57 g Tripelpulver und erhitzt das Gemisch. K.

Britisches Patent Nr. 15440/1911. Mose Wilbuschewitsch in Nischninowgorod. Verfahren und Apparat zum Oxydieren von Oelen, Fetten, Fettsäuren, Fischölen u. dgl. Die Materialien werden in einem Autoklaven zerstäubt und der Einwirkung unter Druck stehender Luft oder von Sauerstoff bei erhöhter Temperatur im Gegenstrom ausgesetzt. Eventuell mischt man den Oelen und dgl. vor dem Zerstäuben einen katalytischen Stoff zu. Der Autoklav besitzt unten konische Form und eine Gaszuführungsdüse. K.

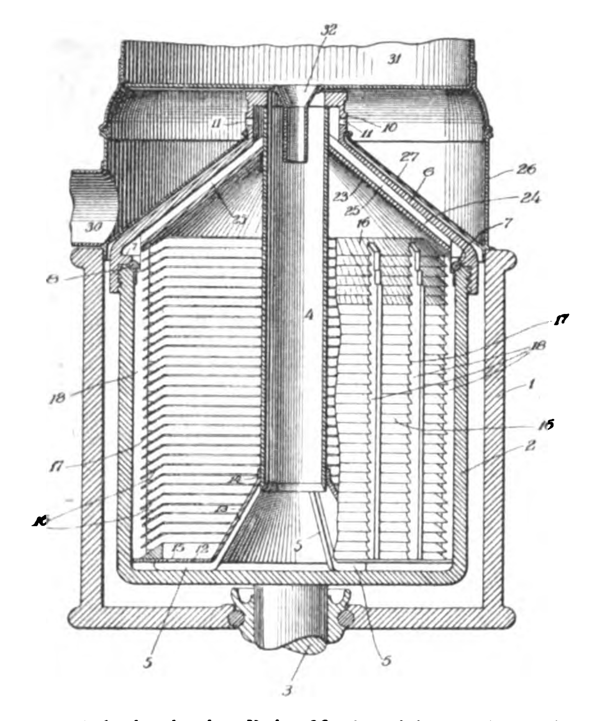
Britisches Patent Nr. 25530/1911. Gilbert Robinson in Netheravon (Wiltshire). Möbelpolitur. Die mit einem Flanellapen aufzutragende Politur besteht aus einem Gemisch gleicher Teile von Methylalkohol, Leinöl und Terpentin. K.

Britisches Patent Nr. 28643/1911. George Arthur Dunn in London. Schellack für die Hutfabrikation. Dem flüssig gemachten oder trocken pulverisierten Schellack wird ein geeignetes Schwarz oder ein anderer Farbstoff beigemischt. H.

Amerikanisches Patent Nr 1024783. James Johannes in Kalkutta, Indien. Verfahren zur Behandlung von Lack. Lack, insbesondere Schellack, wird in Drahtform übergeführt. K.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

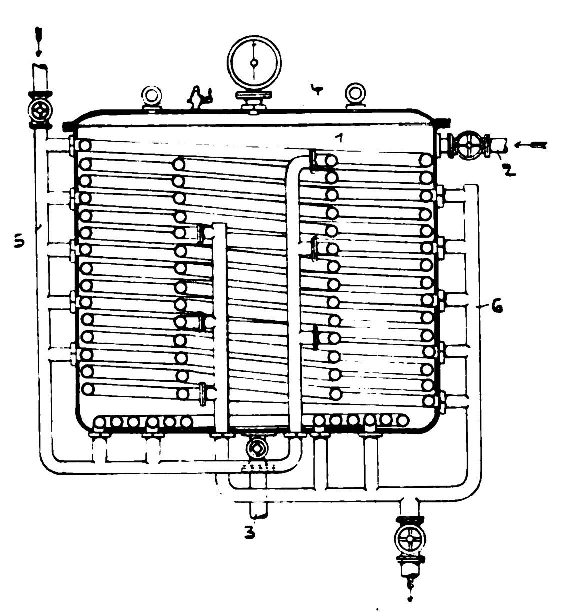
D. R.-Patent Nr. 251260 vom 1. VI. 1910. Empire Cream Separator Co. in Bloomfield, New Jersey, V. St. A. Zentrifuge zur Abscheidung von Kautschuk aus kautschukhaltigen Flüssigkeiten. In dem zylindrischen Gehäuse 1 sitzt das Schleudergefäß 2, das mittels der im Boden des Gehäuses gelagerten Welle 3 gedreht werden kann. Die kautschukhaltige Flüssigkeit wird durch das achsiale, am Boden des Gefäßes 2 durch gespreizte Füße 5 befestigte, weite Rohr 4 eingeführt. Der das Gefäß 2 oben abschließende kegelförmige Deckel 6 wird auf das Gefäß 2 aufgeschraubt und liegt mit einer flanschartigen Leiste 7 auf der Oberkante des Gefäßes 2 auf, wobei er gegen einen Dichtungsring 8 drückt. Der Deckel 6 endet oben in einen das obere Ende des Rohres 4 umgebenden engen Hals 10, der mit Oeffnungen 11 versehen ist. Das untere Ende des Rohrs 4 wird von dem Hals 14 eines umgekehrt trichterförmigen Aufsatzes 13 umschlossen, der von einer an der Innenwandung des Gefäßes 2 nahe dem Boden desselben befestigten Platte 12 mit Oeffnungen 15 vorspringt. In Einschnitten 17 von Ständern 18, die sich an die Innenwandung des Gefäßes 2 anlegen, sind kegelstumpfförmige Ri ge 16 übereinander angeordnet. Unterhalb des Deckels 6 befindet sich ein zweiter, vorzugsweise kegelförmig gestalteter Deckel 23, der auf den oberen Enden der Ständer 18 aufruht. Das obere engere Ende dieses Deckels umschließt das Rohr 4 so dicht, daß keine Flüssigkeit an dieser Selle durchdringen kann. Auf der Oberseite des Deckels 23 befinden sich Rippen 24, die vom Rohr 4 bis nahe an den Außenrand des Deckels 23 reichen und sich nach oben bis zur Unterseite des Deckels 6 erstrecken, wodurch zwischen den Deckeln 23 und 6 Kanäle 25 gebildet werden. Ueber dem Deckel 6 ist auf das Gehäuse 1 ein Behälter 26 aufgesetzt mit einem kegelförmigen, in der Mitte für den Hals 10 des Deckels 6 offenen Boden 27 und einem seitlichen Auslaßrohr 30 Der Behälter 26 trägt schließlich ein Gefäß 31, das mit einem in das weite Rohr 4 einmündenden Zuleitungsrohr 32 versehen ist. Die kautschukhaltige



Flüssigkeit wird durch das Rohr 32 eingeführt und das Schleudergefäß 2 mit einigen tausend Umdrehungen in der Minute gedreht. Die durch die Löcher 15 in der Platte 12 auf den Boden des Gefäßes 2 gelangende Flüssigkeit wird gegen die übereinanderliegenden Ringplatten 16 getrieben, durch welche die schwereren Bestandteile von den leichteren Kautschukteilchen getrennt werden. Die schwereren Bestandteile werden dabei gegen die Innenwandung des Gefäßes 2 geschleudert und an der Wandung desselben zwischen den Ständern 18 hindurch nach oben getrieben, bis sie in die Kanäle 25 zwischen den Rippen 24 des Deckels 23 gelangen, aus denen sie durch den Hals 10 des Deckels 6 und die Oeffnungen 11 in demselben in den mit dem Auslaßrohr 30 versehenen Behälter 26 gelangen. Die leichteren Kautschukteilchen dagegen werden durch die Ringplatten 16 nach innen abgelenkt und mit großer Kraft gegen den kegelförmigen Deckel 23 geschleudert, durch den sie festgehalten werden. Auf diese Weise bildet sich in dem mittleren offenen Raum des Gefäßes 2 eine von oben nach unten allmählich anwachsende Kautschukmasse, die den ganzen Raum anfüllt. Sobald dieser Fall eintritt, wird der Zufluß der Flüssigkeit abgeschnitten und das Schleudergefäß stillgestellt. Wenn dann die beiden Deckel 6 und 23 abgenommen werden, nachdem man vorher die Behälter 26 und 31 abgehoben hat, so kann der Kautschukblock aus dem Gefäß 2 herausgehoben werden. H.

D. R.-Patent Nr. 252193 vom 18. XII. 1910. Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk in Charlottenburg. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen. Es wurde gefunden, daß man durch Behandeln von solchen ungesättigten Fettsäuren, welche mehr als eine mehrfache Bindung enthalten, oder von solchen ungesättigten Fettsäuren, welche noch ein Alkoholhydroxyl enthalten, mit Schwefel plastische Massen erhält, welche vor den bereits bekannten und ebenfalls durch Schwefeln erhaltenen Faktis wertvolle Eigenschaften besitzen. Die neuen Stoffe haben nämlich den Vorzug, mit organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Aether und Kohlenwasserstoffen, weit weniger aufzuquellen wie die analogen, bereits bekannten Produkte. Die Herstellung der neuen Produkte wird so ausgeführt, daß man ungesättigte Fettsäuren mit Schwefel oder den bekannten schwefelabspaltenden Mitteln auf höhere Temperatur erhitzt mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln. Solche Kondensationsmittel sind Alkali, Säuren, gewisse Salze, z. B. Chlorzink. Man kann ferner auch in Gegenwart von Lösungsmitteln arbeiten. Im letzteren Falle arbeitet man bei Verwendung von niedrigsiedenden Verdünnungsmitteln, z. B. von Alkohol oder Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Gefäßen. Beispiel: 300 Gewichtsteile Rizinolsäure werden mit 96 oder weniger Teilen Schwefelblume mehrere Stunden auf 155 bis 160° unter Rühren erhitzt, bis der Schwefel in Lösung übergegangen ist und sich beim Abkühlen Schwefel als solcher nicht wieder abscheidet. Nach einigen Stunden erhält man eine zähe, elastische Masse von dem Geruch des vulkanisierten Kautschuks. Die plastische Masse hat auch sonst kautschukähnliche Eigenschaften, ist schwarzbraun gefärbt und in Wasser, sowie den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie hat den Vorzug, mit Aether und Kohlenwasserstoffen nur wenig aufzuquellen. Diese Eigenschaft ist da von besonderem Werte, wo Prozesse in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln ausgeführt werden in Apparaten, welche ganz oder teilweise aus kautschukartigen Stoffen hergestellt sind oder mit Dichtungen aus diesen Stoffen versehen sind. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 54192. Georg Luigi Pauer in Wien, Vulkanisierkessel. Der in üblicher Weise mit Dampfzuleitung und -Ableitung versehene Kessel, in welchem die Erhitzung der zu vulkanisierenden Gegenstände durch direkte



Dampfeinwirkung stattfinden kann, enthält Heizschlangen, welche die indirekte Erhitzung des Kesselraums ermöglichen. Der Kessel 1 kann durch Zuleitung 2 mit Dampf gefüllt werden, 3 ist das Ableitungsrohr. An der Seitenwand, dem Boden, im Innern und gegebenen Falles auch am Deckel 4 sind Heizschlangen vorgesehen, von denen je nur einige Windungen mit dem Zuleitungsrohr 5 und der Ableitung 6 in Verbindung stehen. H.

Oesterreichisches Patent Nr. 54416. Hans Günthner in Augsburg. Verfahren zur Herstellung von Hüllen aus Zelluloid o. dgl. Stahlbänder, Drähte oder ähnliche Stücke werden nebeneinander auf eine Zelluloidplatte gelegt. Die Zwischenräume zwischen den Metallstücken werden mit passenden Zelluloidstreifen ausgefüllt, worauf eine zweite Zelluloidplatte aufgelegt und das Ganze heiß gepreßt wird. Nach dem hierbei erfolgten Vereinigen der einzelnen Teile wird die Platte in der Mitte der eingelegten Zwischenstreifen durchschnitten, so daß man Stäbe erhält, die beispielsweise für Korsetts verwendet werden können. Sorgt man dafür, daß die Metallstücke an dem Zelluloid nicht haften und entfernt sie nach dem Pressen, dann ergeben sich Hohlkörper. H.

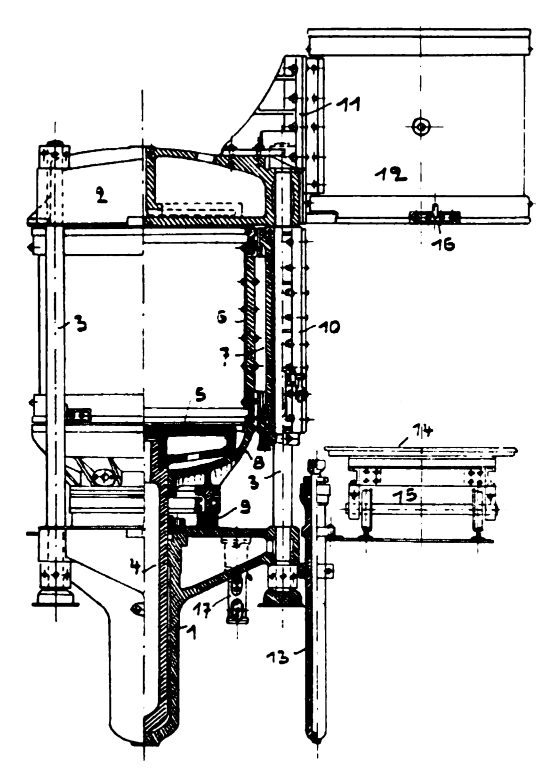
Oesterreichisches Patent Nr. 54961. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kautschuk bezw. dem Kautschuk nahestehenden Substanzen. Mischungen von Isopren, Erythren oder ähnlich konstituierten Kohlenwasserstoffen werden mit oder ohne Zusatz von die Polymerisation befördernden Mitteln erwärmt. K.

Oesterreichisches Patent Nr. 55083 Arthur Thomas Collier in St. Albans (England). Verfahren zur Herstellung eines biegsamen Materials aus Kautschuk oder dgl. und Faserstoffen. Kurze, aus dicht zusammengedrehten Fasern bestehende Fadenstücke werden mit einem Kautschukteig oder einer ähnlichen vulkanisierbaren Masse innig vermischt, worauf die erhaltene Mischung in die gewünschte Form gebracht und vulkanisiert wird. K.

Französisches Patent Nr. 15719 (Zusatz zu Patent Nr. 432047.) Henry Dreyfus. Verfahren zur Herstellung von nicht entzündbarem Zelluloid, plastischer Masse oder daraus hergestellten Gegenständen. Man wendet hierbei in Chloroform, Alkohol-Chloroform, Tetrachloräthan-Alkohol löslichen Zelluloseester (französ. Patent Nr. 14558, Zusatz zu Patent 432046) und Chlorderivate des Azetylens und andere Kampferersatzmittel an. K.

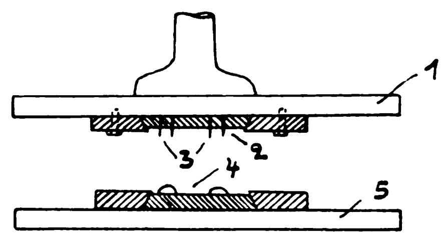
Französisches Patent Nr. 439934. Paul Colin. Masse zum Ueberziehen von Metallteilen. Die Masse besteht aus einer Paste aus Gummilack, Werg, gemahlenem Asbest, Harz, Leim und Oel. K.

Französ. Patent Nr. 439662. Paul Beer in Deutschland. Kesselpresse. Die Presse besteht aus dem Druckwasserzylinder 1, der mit dem Kopf 2 durch 3 Spindeln 3 verbunden ist und den Kolben 4 mit der Preßplatte 5 enthält. Der Kesselmantel 6 ist in einer Führung 7 geführt, welche um eine Spindel 3 gedreht werden kann und wird mittels des Bodens 8, der auf einer hydraulischen Presse 9 ruht, gegen den Kopf 2 gepreßt. Mit der Führung 7 ist eine zweite Führung 10 verbunden, die auf der entgegengesetzten Seite der Spindel 3 liegt wie Führung 7 und sich unterhalb einer gleichen, aber am Pressenkopf 2 festen Führung 11 befindet. Diese Führungen ermöglichen die Bewegung eines zweiten Kesselmantels 12, der mit dem Mantel 6 genau übereinstimmt. Zum Heben des Kesselmantels an Führung 10 und 11 dient eine hydraulische Presse 13. Die in die Presse einzubringenden Formen werden auf einer Platte 14, welche in die Kesselmäntel paßt, auf dem Wagen 15 aufgestellt. Hierauf wird der Mantel 12 an den Führungen 10 und 11 herabgelassen und die Platte 14 mittels Riegel 16 am Mantel 12 befestigt. Nunmehr dreht man die Führungen 7 und 10 mit den an ihnen befindlichen Kesselmänteln um 180°, so daß der Mantel 12 mit den



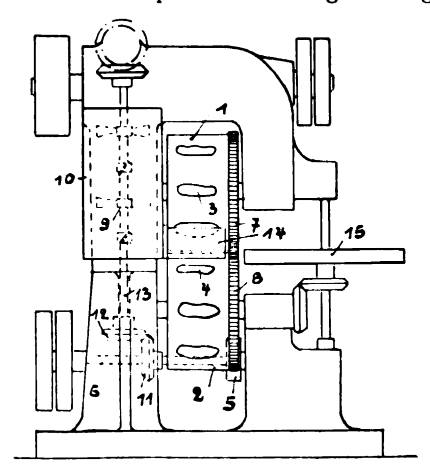
Vulkanisierformen unter die Presse kommt. Während nunmehr die Presse 9 angehoben wird, um den Mantel 12 oben und unten abzudichten und die Formen zwischen Kopf 2 und Preßplatte 5 gepreßt werden, wird der auf dem Wagen 15 liegende Mantel nach Lösung der die Bodenplatte haltenden Riegel auf Führung 11 gehoben, so daß die in ihm befindlichen Formen entfernt und durch neue ersetzt werden können. Damit stets eine Abdichtung des Kesselmantels in der Presse erfolgt, ist die Presse 9 mit der Hochdruckseite eines Druckmultiplikators 17 in Verbindung, dessen Niederdruckseite unter dem Druck des im Kessel befindlichen Dampfes steht. H.

Französisches Patent Nr. 440485. Victor Roybier in Frankreich. Verfahren und Vorrichtung zum gleichzeitigen Stanzen und Formen von Zelluloid oder ähnlichen Stoffen. An der Oberplatte 1 einer Presse ist eine Stanze 2



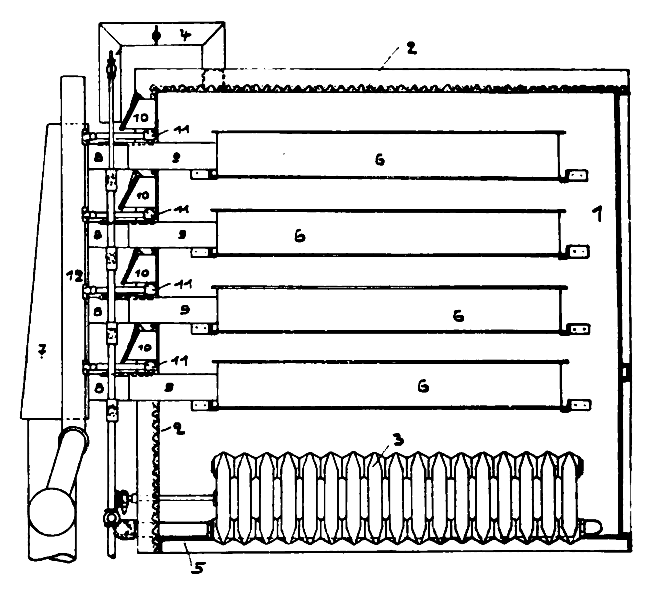
befestigt, deren Bandmesser 3 den gewünschten Gegenstand aus einer erweichten Zelluloidplatte ausschneiden. Mit dieser Stanze arbeitet eine Form 4 auf der Unterplatte 5 zusammen, die derart angeordnet ist, daß beim Zusammentreffen der Stanze mit der Form, die Messer 3 genau mit den Rändern der Formräume übereinstimmen. Demgemäß werden die Gegenstände in einem Arbeitsgange ausgestanzt und geformt. H.

Französisches Patent Nr. 441460. Société Française de Fabrication de Bébés-Jouets. Maschine zum Formen kleiner Gegenstände aus plastischen Massen. Zwei Walzen 1 und 2 sind mit zueinanderpassenden Formgravierungen 3, 4 ver-



sehen und werden mittels eines Zahnsektors 5 auf der ständig umlaufenden Welle 6 und Zahnräder 7 und 8 absatzweise gedreht. Ebenso wird eine Rührvorrichtung 9 in dem Massebehälter 10 angetrieben, indem ein Zahnsektor 11 ein Kegelrad 12 auf Welle 13 dreht, von welcher unter Zwischenschaltung von Kegelrädern und einer Querwelle die zur Welle 13 parallele Rührerwelle ihren Antrieb erhält. Demgemäß wird aus dem Mundstück 14 absatzweise eine bestimmte Menge Masse vor die Walzen 1 und 2 befördert, die in den Walzengravierungen geformt wird. Ein Arbeiter entnimmt die geformten Gegenstände aus den Walzen und legt sie auf einen Drehtisch 15, welcher in derselben Weise wie die Walzen gedreht wird. H.

Britisches Patent Nr. 1464 v. J. 1912. William Rosco Smith in Buffalo (New-York). Verfahren und Vorrichtung zum Vulkanisieren von sogenanntem Patentleder. Der als Patentleder bekannte Stoff besteht aus Leder, das mit einer Schicht überzogen ist, welche durch Anwendung von Hitze vulkanisiert oder erhärtet wird. Bei dieser Erhitzung wird die Schicht mittels Leuchtflammen belichtet, die hoch aktinische Strahlen aussenden. Hierzu dient eine Kammer 1 mit isolierten Wänden 2, in der unten Heizkörper 3 angeordnet sind, welche zweckmäßig mit Dampf geheizt werden und im Innern der Kammer eine Temperatur von etwa 85° C. erzeugen. Die erhitzte Luft steigt nach oben und entweicht durch das Rohr 4, welches ein Stück nach unten geführt ist, um einen



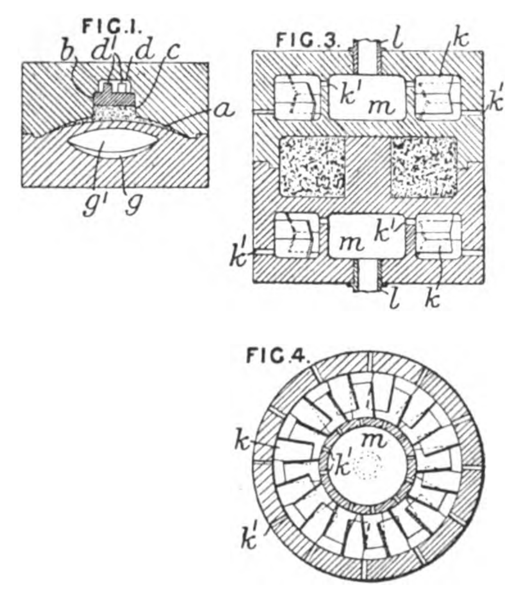
Gegendruck zu erhalten, während frische Luft durch Oeffnungen im Boden 5 zufließt. Das Leder ruht auf Kästen 6, durch die kalte Luft aus Steigrohr 7 und Querrohren 8 strömt, worauf sie durch Rohre 9 ins Freie gelangt. In Behaltern 10, welche nach dem Innern der Kammer offen sind, befinden sich Gasbrenner, deren Licht durch Reflektoren auf die zu vulkanisierende Schicht gelenkt wird. Die Brenner sind in Kniestücken 11 angeordnet, welche an Rohr 12, das vom Steigrohr 7 abzweigt, angeschlossen sind. Die aus dem Kniestück austretende Luft umgibt den Leuchtbrenner, so daß eine hell leuchtende Flamme erhalten wird. Die hierbei entstehende Hitze ist ebenfalls für das Erreichen eines guten Ergebnisses günstig. H.

Britisches Patent Nr. 2306 v. J. 1912. Ernest Richard Royston in Liverpool (Electro-Chemical Rubber and Manufacturing Co. in New-York). Verfahren zum Befestigen von Kautschuk auf Metallen. Das Metall, auf dem der Kautschuk befestigt werden soll, wird mit einer Schicht einer Legierung von Kupfer (63%), Zink (34%) und Antimon (3%) überzogen, auf die der Kautschuk aufvulkanisiert wird. Das Ueberziehen mit der Legierung erfolgt zweckmäßig elektrolytisch. H.

Britisches Patent Nr 8992/1912. Henry Pierre Charles Debauge in Paris. Verfahren zur Regenerierung von vulkanisiertem Kautschuk. Der vulkanisierte (Alt-) Kautschuk wird mit einem heißen Kohlenwasserstoff oder einem anderen Lösungsmittel in Gegenwart eines Metalloxyds, das geeignet ist, den Schwefel zu oxydieren und ein Metallsulfat zu bilden, das unlöslich in dem Lösungsmittel ist, behandelt. Zweckmäßig verwendet man hierbei Bleisuperoxyd, Bleisesquioxyd, Mangansuperoxyd, Mangansesquioxyd, Eisenoxyd oder Eisensesquioxyd. K.

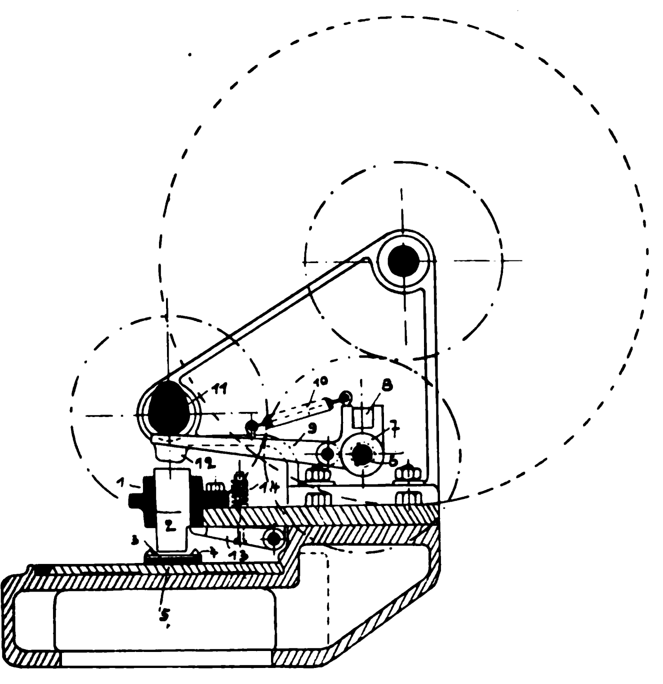
Britisches Patent Nr. 11101/1911. Arthur Woosnam in Lincolns Inn Fields (London). Verfahren zur Gewinnung von Kautschuk Der Kautschukmilchsaft wird mittels kaltem Rauch zur Koagulation gebracht. K.

Britisches Patent Nr. 11667 v. J. 1911. Thomas Gare in Birmingham. Verfahren zum Formen von Gegenständen aus pulverisiertem Altkautschuk. Die Formen, welche den gepulverten Altkautschuk enthalten, werden mittels heißer Luft von 260° C. erhitzt, die mit großer Geschwindigkeit (13—27 cbm pro Minute) durch die Form geblasen wird. Der Luftstrom wird hierbei so geregelt, daß der Kautschuk je nach der Dicke des Gegenstandes mehr oder weniger stark erhitzt wird. Durch Anwendung von Metallen verschiedener Leitfähigkeit für einzelne Teile der Form kann der an



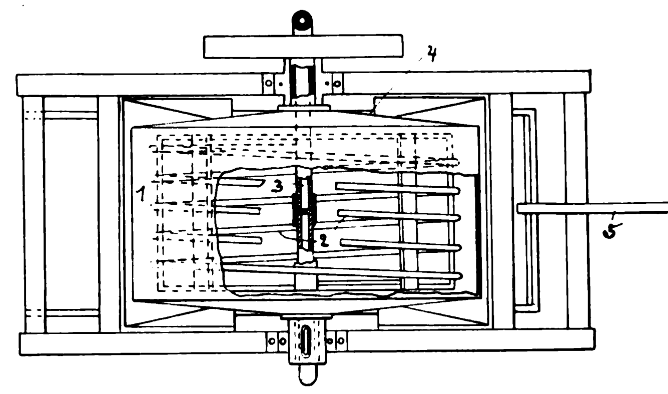
diesen anliegenden Kautschukmasse eine geringere oder größere Wärmemenge zugeführt werden. Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch eine Form für einen Reifenmantel, der an den Teilen a und c verschieden dick ist. Der dickere Teil c liegt gegen einen besonderen Formteil b von hohem Wärmeleitungsvermögen an, welcher durch Luft erhitzt wird, die durch den Hohlraum d strömt. Der andere Formteil enthält ebenfalls eine Heizkammer g Rippen d¹ am Körper b und g¹ in der Kammer g bewirken eine gute Ausnutzung des Heizmittels. Bei der Pufferform gemäß Fig. 3 und 4 wird die Luft durch Rohre l in die zentralen Kammern m geleitet, gelangt aus diesen durch Bohrungen k¹ in die Ringkammern, durchströmt diese infolge der Leitrippen k im Zickzack und tritt durch die äußeren Bohrungen k¹ heraus. H.

Britisches Patent Nr. 15829 v. J. 1911. Vinzenz Paul Schülmers in Krefeld. Maschine zur Herstellung von Kämmen. In einem Messerkasten 1 sind soviel Stanzmesser 2 angeordnet, wie die Kämme Zähne haben sollen. Die Messer sind von verschiedener Länge entsprechend der Begrenzungskurven der herzustellenden Kämme. Parallel zur Mittellinie des Kammwerkstücks 3, das mittels Klemmen 4 auf einer Platte 5 festgespannt wird, ist eine Spindel 6 vorgesehen, deren Mutter 7 an einer Führung 8 derart ge-



führt ist, daß sie sich nur auf der Spindel 6 verschieben kann. An dieser Mutter ist ein Hebel 9 angelenkt, der durch Feder 10 gegen eine Kurvenwelle 11 gezogen wird und ein Druckstück 12 von der Dicke eines Stanzmessers 2 trägt. Spindel 6 und Kurvenwelle 11 werden derart angetrieben, daß die Mutter 7 um eine Messerdicke verschoben wird, während die Kurvenwelle eine volle Umdrehung macht. Demgemäß wird ein Messer nach dem anderen auf das Werkstück herabgedrückt. Zum Anheben der Messer dient ein Hebel 13, welcher unter der Wirkung von Federn 14 steht. H.

Britisches Patent Nr. 19788 v. J. 1911. Henry H. Markley und Francis Eugene Mellinger in Lumija (Mexiko). Vorrichtung zur Gewinnung von Kautschuk aus Kautschukmilch. Im Innern einer drehbaren Trommel 1 sind Heizröhren 2

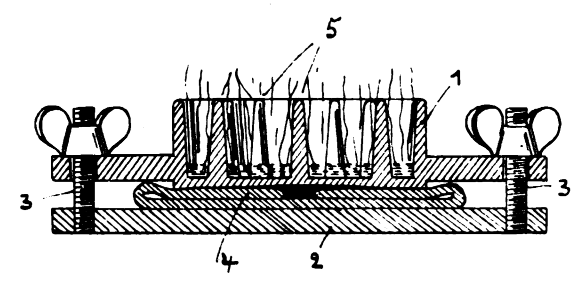


vorgesehen, denen das Heizmittel durch die hohle Welle 3 zugeführt wird. Auf dieser rotiert die Trommel 1, welche in einen Behälter 4 eintaucht, der Kautschukmilch enthält. Dieser Behälter kann mittels des Hebels 5 gehoben und gesenkt werden, so daß die Trommel entweder sich mit einer dünnen Schicht Kautschukmilch überzieht, oder die Flüssigkeit nicht berührt. Nach dem Auftragen einer Schicht auf die Trommel wird der Behälter 4 gesenkt und die Trommel so lange gedreht, bis der Kautschuk unter der Wirkung der Heizung erstarrt. Hierauf bringt man durch Heben des Gefäßes 4 eine weitere Schicht auf, bis der Kautschuk in genügender Dicke erhalten wird. H.

Britisches Patent Nr. 23723/1911. Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen a. Rh. Der Kautschukmilchsaft wird vor, während oder nach der Koagulation mit einem Hydrosulfit, Thiosulfat, Aldehydsulfoxylat oder Ketonsulfoxylat behandelt und dadurch die Qualität des Endprodukts erhöht. K.

Britisches Patent Nr. 27579/1911. Tco Guan Tye in Singapore, Straits-Settements. Verfahren zur Extraktion von Kopal aus Rohkopalgummi. Das Rohprodukt wird längere Zeit mit Alkohol in Berührung gelassen, die alkoholische Lösung erhitzt und der von dem sich ausscheidenden Kopal abdestillierende Alkohol kondensiert. K.

Britisches Patent Nr. 29265 v. J. 1911 (französ. Patent Nr. 439053). Cecil Frederick Adamson in Akron (Ohio) V. St. A. Tragbarer Vulkanisierapparat. Der Apparat besteht aus einem offenen Behälter 1, an den eine Platte 2 mittels



Schrauben 3 angepreßt werden kann. Zwischen beide wird der zu vulkanisierende Gegenstand 4 eingebracht. Zur Heizung dient Gasolin oder eine ähnliche Flüssigkeit, welche in dem Behälter 1 verbrannt wird. Durch zahlreiche Rippen 5 soll die Wärme gleichmäßig auf den Behälterboden und damit auf den Gegenstand 4 übertragen werden. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 97. Französischer Dickterpentin. Zollfrei. Die als französischer Dickterpentin bezeichnete Warenprobe stellt eine gelbliche, teigförmige Masse dar, die stark nach Terpentinöl riecht. Bei der Untersuchung durch den Amtschemiker ergab die Destillation mit Wasserdampf 15,9 Prozent Destillat, das nach dem Entwässern mit Chlorkalzium eine völlig farblose klare Flüssigkeit darstellte. Diese zeigte folgende Eigenschaften: Lichtbrechungsvermögen 1,471, Polarisation im 100-Millimeter-Rohr —32⁰, Bromaufnahme für 1 ccm 2,37 Gramm Brom. Storch-Liebermannsche Reaktion trat nicht ein. Der bei der Destillation hinterbliebene Rückstand stellte nach Entziehung des Wassers ein gelbliches festes Harz dar, das die Saurezahl 168,7 ergab und 2.82 Prozent unverseifbare Anteile enthielt. Die Ware besteht nach dem Gutachten des Amtschemikers nicht in einer Auflösung von Terpentinrückstand in Harzöl, sondern sie ist als natürlicher Terpentin ohne Beimischung zu bezeichnen, der wahrscheinlich ein Teil des Terpentinöls durch Destillation entzogen worden ist. Sie ist daher nach der Tarifnummer 97 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Terpentine“. Die Ware soll zur Herstellung von Lacken Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich. Die Untersuchung der Ware durch die Kaiserlich Technische Prüfungsstelle hat zu folgendem Ergebnis ge-

führt. Die Probe ist eine gelbliche, nach Terpentinöl riechende, körnigweiche Masse. Durch Wasserdampfdestillation ließen sich aus 100 Gramm der Ware 20,6 ccm Terpentinöl abscheiden; dieses Oel zeigte bei Zimmerwärme ein Lichtbrechungsvermögen von 1,4705. Es gab nicht die Storch-Morawskische Harzölreaktion und verbrauchte bei der Prüfung auf Bromaufnahmefähigkeit 26,5 ccm Bromsalzlösung. Die Polarisation des Terpentinöls ergab eine Linksdrehung von —32°. Die Säurezahl des als Rückstand bei der Destillation verbliebenen spröden Harzes wurde zu 165 ermittelt. Hiernach besteht die Ware ausschließlich aus Harz und Terpentinöl und stellt sich somit als reiner Terpentin der Tarifnummer 97 dar.

Tarifnummer 239. Goudronöl. Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner. Die Probe ist eine dunkelbraune, dickflüssige Masse, die in Aether und Petroläther fast vollständig leicht löslich, in Weingeist dagegen sehr wenig löslich ist. Sie hat bei 15° C. eine Dichte von 0,936, einen Aschengehalt von 0,09 Prozent, im offenen Tiegel einen Entflammungspunkt von ungefähr 300° C., eine Säurezahl von 0,6, eine Verseifungszahl von 1,4 und eine Jodzahl von 11,4. Verseifbare Fette und Oele, sowie Harzöl sind in der Probe nicht enthalten, so daß sie sich hiernach als Mineralschmieröl kennzeichnet. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a. Die Ware soll zur Erzeugung von Druckerschwärze Verwendung finden. Herstellungsland ist vermutlich Rußland. Die Kaiserlich Technische Prüfungsstelle hat das Goudronöl nachträglich untersucht. Nach dem Ergebnis der Nachprüfung ist die Auskunft als zutreffend zu erachten.

Tarifnummer 239. Helles Mineralöl. Zollsatz 10 Mk., vertragsmäßig 6 Mk für einen Doppelzentner. Die vorgelegte Warenprobe ist ein flüssiges, hellgelbes, fluoreszierendes mineralisches Schmieröl. Nach dem Gutachten der Großherzoglich Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe ist das Mineralöl frei von Oelsäure, Fett, fettem Oel und Harzöl und daher als reines mineralisches Schmieröl anzusehen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Mineralöle" Ziffer 1a. Verwendungszweck: Füllen von Transformatoren, sowie als Isolationsöl. Herstellungsland ist Rußland. Nach einer von der Kaiserlich Technischen Prüfungsstelle vorgenommenen Nachprüfung sind gegen die Auskunft Bedenken nicht zu erheben.

Tarifnummer 289. Holzschutzmittel „Atlas Wood Preserver." Zollsatz 3,50 Mk. für einen Doppelzentner. Die als Holzschutzmittel Atlas Wood Preserver bezeichnete Ware ist eine fast geruchlose, etwas trübe, sich schlüpfrig anfühlende, gelbbraunliche Flüssigkeit von starker, alkalischer Wirkung. Bei der Untersuchung durch den Amtschemiker hat die quantitative Analyse ergeben, daß 00 Gramm der Flüssigkeit enthalten: arsenigsaures Natron 34,35 Gramm, freies Aetznatron 13,12 Gramm, freies Aetzkali 0,63 Gramm, Wasser 51,90 Gramm. Kohlensaure Salze sind nur in geringen Mengen vorhanden und wohl nur durch freiwillige Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft entstanden. Die Flüssigkeit stellt hiernach eine wässerige Auflösung von Natriumarsenit in überschüssiger Natronlauge dar. Da die Natronlauge neben dem zollfreien arsenigsauren Natron den wesentlichen Bestandteil der Flüssigkeit bildet, ist diese wie Natronlauge zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Arsenigsäuresalze", Ziffer 3, Stichwort „Natronlauge" und Vorbemerkung 9, Absatz 3. Die Ware soll zum Imprägnieren von Holz Verwendung finden. Herstellungsland ist England.

Tarifnummer 394. Metallisierte Kunstseide Zollsatz 60 Mk. für einen Doppelzentner. Die als metallisierte Kunstseide bezeichneten beiden Warenproben sind etwa 0,8 Millimeter breite und 0,1 Millimeter dicke, ungezwirnte, bandartige Fäden aus farbloser Kunstseidenmasse, die mit Gold- oder Silberbronze bestrichen sind. Sie sind, da das Bestreichen mit Bronzefarben einer Färbung gleichzuachten ist, als ungezwirnte, gefärbte, künstliche Seide zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Kunstseide" und Stichwort „Seide" Ziffer 2a. Die Ware soll als Besatzartikel und Hutlitzen Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 506. Künstliches Leder, sogenanntes. Zollsatz 90 Mk. für einen Doppelzentner. Die Ware kennzeichnet sich als ein mit Zellhorn überstrichenes Gewebe, eine Art Pegamoid. Sie kommt daher als künstliches Leder der Tarifnummer 554 nicht in Betracht. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Pegamoid". Verwendungszweck: Herstellung von Möbelbezügen, Taschen usw. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 912. Isolationsgegenstände. Zollsatz 60 Mk., vertragsmäßig 40 Mk. für einen Doppelzentner. Die Proben sind aus Bakelite, einem künstlichen Harz, und aus Asbest oder Holzmehl oder Graphit bestehende Preßstücke für elektrotechnische Vorrichtungen. Da es sich bei dieser Ware um elektrotechnische Erzeugnisse handelt, so sind sie ohne Rücksicht auf den verwendeten Stoff als Bestandteile von nicht besonders genannten elektrischen Vorrichtungen, im Eigengewichte von weniger als 10 Kilogramm, nach der Tarifnummer 912 mit 60 Mk., vertragsmäßig 40 Mk. für einen Doppelzentner zu verzollen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Elektrotechnische Erzeugnisse" Ziffer 6 und Allgemeine Anmerkung 1. Verwendungszweck: Isolationsmaterial für die Elektrotechnik, aber auch für andere Zwecke. Herstellungsland sind die Vereinigten Staaten von Amerika.

Tarifnummer 260. Einfuhr von Schmiermitteln unter irreführender Bezeichnung. In einer Mitteilung aus gewerblichen Kreisen ist der Verdacht ausgesprochen worden, daß unter irreführender Bezeichnung „Heißwalzenfett" eine aus Goudron (Rückständen von der Mineralölraffinerie), Palmölabfällen, Waschabgängen oder dergleichen und Gips hergestellte Ware bei der Einfuhr in das deutsche Zollgebiet nach der Tarifnummer 243 zollfrei belassen wird, während es als Schmiermittel nach der Tarifnummer 260 zu verzollen wäre. Besondere Sorgfalt bei der Abfertigung derartiger Ware dürfte hiernach angezeigt sein.

Tarifnummer 554. Einfuhr eines aus Zellulose und Lederstaub hergestellten pappförmigen Kunstleders unter irreführender Bezeichnung. Es ist der Versuch gemacht worden, aus Zellulose und Lederstaub hergestellte pappförmige Ware unter der irreführenden Bezeichnung „Pappdeckel" als Braunholzpappe nach der Tarifnummer 651 einzuführen. Da alle Pappen, die ganz oder teilweise aus Abfällen der im Unterabschnitt 6 A des Tarifes genannten tierischen Stoffe hergestellt sind und zur Nachahmung von Leder und der diesen gleichgestellten tierischen Häute dienen, als Kunstleder unter die Tarifnummer 554 fallen, so ist die Ware mit Recht als Kunstleder nach der Tarifnummer 554 verzollt worden.

Tarifnummer 638. Zollbehandlung eines Baumwollengewebes mit einer aufgewalzten, aus Kork, Sägemehl und Linoxyn bestehenden Schicht, das sich zur Verwendung als Fußbodenbelag nicht eignet. Es sind Zweifel darüber entstanden, ob eine Ware, die in einem leinwandbindigen Baumwollengewebe besteht, auf das eine etwa 2 Millimeter starke Schicht eines aus Kork, Sägemehl und Linoxyn bestehenden Gemenges aufgewalzt ist, und die sich wegen ihrer geringen Härte und Festigkeit zur Verwendung als Fußbodenbelag nicht eignet, trotzdem als eine linoleumähnliche Ware der Tarifnummer 508 oder 509 behandelt werden darf. Nach der Ueberschrift der beiden Tarifnummern ist ihnen Fußbodenbelag aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen zuzuweisen. Nach der Anmerkung zu den Tarifnummern 508 bis 510 sind ferner dort nicht genannte Waren aus Linoleum oder ähnlichen Stoffen wie Fußbodenbelag zu verzollen. Hieraus ergibt sich, daß das Gesetz als die hauptsächlichste Eigenschaft des Linoleums seine Verwendbarkeit als Fußbodenbelag angesehen hat. Ist das aber richtig, so können auch als dem Linoleum im Sinne der Ueberschrift und der Anmerkung „ähnliche" Stoffe nur solche angesehen werden, die sich zur Verwendung als Fußbodenbelag eignen. Diese Voraussetzung trifft, wie hervorgehoben, bei der vorliegenden Ware nicht zu. Die Ware ist daher nicht als Fußbodenbelag, sondern entsprechend ihrem starken Korkgehalt und ihrem Aussehen und, da sie wie Kork zu Einlagesohlen für Schuhe verarbeitet wird, nach Ziffer 11 und der Allgemeinen Anmerkung 1 beim Stichwort „Kork und Korkwaren" des Warenverzeichnisses als Korkware zu behandeln und der Tarifnummer 638 — Zollsatz 30 Mk. für einen Doppelzentner — zuzuweisen.

Tarifnummer 664. Einfuhr von als Pauspapier dienendem Oelpapier. Bei einer Königlich Württembergischen Zollstelle ist aus London Pauspapier eingegangen, das nach der vorgenommenen Untersuchung mit Fett gedeckt ist und deshalb zutreffend als Oelpapier nach der Tarifnummer 664 zum Satze von 12 Mk. für einen Doppelzentner verzollt wurde. Nach den angestellten Ermittelungen besteht Grund zu der Annahme, daß derartiges Papier bei anderen Zollstellen als Zeichen-(Paus-)Papier nach der Tarifnummer 655 zum Satze von 10 Mk., vertragsmäßig 6 Mk. für einen Doppelzentner verzollt wird. Es erscheint hiernach geboten, bei der Abfertigung derartigen Papieres mit besonderer Vorsicht zu verfahren.

Tarifnummer 239. Einfuhr von Patentterpentinöl unter irreführenden Bezeichnungen. Aus Antwerpen ist unter der Bezeichnung Terpentin oder Terpentinöl wiederholt eine Ware eingeführt worden, die sich bei der Untersuchung als Patentterpentinöl erwies. Bei der Abfertigung der unter den genannten Bezeichnungen aus Antwerpen eingehenden Waren dürfte sich deshalb besondere Aufmerksamkeit empfehlen.

Technische Notizen.

Verfahren zur Darstellung ungesättigter Terpenkohlenwasserstoffe. Von der Badischen Anilin- & Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. (Deutsche Patent-Anmeldung B. 62 270, Kl. 12o, vom 8. März 1911.) Es sind verschiedene Verfahren bekannt, wonach man aus Terpineol, Terpin oder Terpinhydrat durch wasserabspaltende Mittel ungesättigte monozyklische Terpenkohlenwasserstoffe (Dipenten etc.) erhält. Man hat zu diesem Zweck die genannten Terpenalkohole mit Säuren und sauren Salzen behandelt, wobei jedoch schlechte Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Auch hat man Terpineol mit Wasser resp. Terpin mit Essigsäureanhydrid unter Druck erhitzt. Wenn auch die Ausbeuten nach letzterem Verfahren gut sind, so ist dasselbe nicht nur sehr kostspielig, sondern es bietet auch die Ausführung erhebliche technische Schwierigkeiten.

Es wurde nun gefunden, daß sich die Terpineole, Terpine sowie deren Hydrate glatt und technisch leicht in ungesättigte Terpenkohlenwasserstoffe (Dipenten etc.) überführen lassen, wenn man sie mit nicht sauren, wasserabspaltenden, katalytisch wirkenden Substanzen auf Temperaturen unterhalb 500° erhitzt. Man kann die erwähnten Terpenalkohole entweder direkt im Oelbad mit dem Kataly-

sator erhitzen oder vorteilhaft sie in Dampfform durch eine mit dem Katalysator beschickte Röhre leiten. In letzterem Fall ist es besonders zweckmäßig, die Dämpfe in verdünntem Zustand, welcher durch Zumischung indifferenter Gase wie Stickstoff etc. oder durch Druckverminderung herbeigeführt werden kann, überzuleiten. Bei höheren Temperaturen treten an Stelle der gemäß vorliegendem Verfahren darzustellenden Terpenkohlenwasserstoffe gasförmige Zersetzungsprodukte auf.

Beispiele:

I. Flüssiges Terpineol des Handels wird im Vakuum durch ein mit Tonerde gefülltes Rohr geleitet, das auf etwa 200° erhitzt ist; die entweichenden Dämpfe werden in einer Vorlage aufgefangen. Die ölige Schicht des Destillats, welche vorwiegend aus Dipenten neben Terpinen und einem wahrscheinlich als Terpilen anzusehenden Kohlenwasserstoff besteht, wird vom Wasser getrennt, getrocknet und fraktioniert. Bei Verwendung von Terpineol vom Kp 218° F. 35° erhält man fast reines Dipenten. — An Stelle von Terpineol kann auch Terpin oder Terpinhydrat verwendet werden. Terpinhydrat wird vor dem Ueberleiten zweckmäßig so weit als möglich entwässert.

II. Terpineoldämpfe werden mit Stickstoff verdünnt bei ca. 250° über Tonerde geleitet unter gewöhnlichem Druck. Die in der Vorlage kondensierten Dämpfe werden wie oben aufgearbeitet.

III. Terpentineoldämpfe werden ohne Evakuierung für sich über Tonerde geführt, die in einem Rohr auf ca. 230° erhitzt ist. Das Kondensat wird, wie oben beschrieben, aufgearbeitet.

IV. Terpin, durch Erhitzen von Terpinhydrat erhalten, wird bei ca. 250—280° im Vakuum auf Tonerde auffallen gelassen und die sich entwickelnden Dämpfe über eine auf ca. 200° erhitzte Tonerdeschicht geleitet. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben.

V. Terpineol wird bei ca. 200° über Thoroxyd oder Wolframdioxyd geleitet und im übrigen wie im Beispiel verfahren.

Das Linofilgespinst. Hierunter versteht man ein vorwiegend aus Flachswergabfällen, doch auch aus Flachsfasern und Flachswerg, hergestelltes Garn. Die eigene Behandlungsweise und der Spinnvorgang verleihen der Faser eine wollähnliche Struktur; der Spinnvorgang und die Spinnmaschine sind durch Patente geschützt. Im folgenden sei eine kurze Besprechung der Erzeugungsart, unter Berücksichtigung des neuen Patentes von Ernst Bek in Schaffhausen (Schweiz), gebracht. Das Flachsmaterial wird wie bekannt, vorerst geröstet, gebrochen, auf der Schwingmaschine (Handschwingstand) behandelt und gehechelt; also von allen Verunreinigungen befreit vorbereitet. Flachswerg als das billigere und häufigere Rohmaterial für diese Zwecke muß gleichfalls sortiert und vorgereinigt werden. Benützt man jedoch Wergabfälle, so kommen diese zunächst auf einen Klopfwolf (Willow) zur Auflockerung und Ausscheidung der gröbsten Verunreinigungen, sodann auf Walzenkrempel mit grobem Beschlag. Letztere haben eine Vorrichtung eingebaut, welche die Aufgabe hat, den bei dem Wender herausgeschleuderten Unrat aufzufangen und zu sammeln. Angeschlossen wird dann ein meist doppelter Crightonöffner und eine doppelte Schlagmaschine verwendet. Die so aufgelockerte und gereinigte Fasermasse ist weiter chemisch zu behandeln um die Fasern aufzuschließen, sie wollähnlich zu kräuseln und ihnen Geschmeidigkeit, sowie Weichheit zu verleihen. Benützt wird hiezu Natriumsulfit oder auch Oele; Ernst Bek vermischt beide und führt das Verfahren wie nachstehend aus. Das Rohmaterial kommt entweder in einen Bottich mit aushebbarem Siebkorb (ähnlich gestaltet wie zur Wollwäsche oder bei einer Indigoküpe) oder in einen geschlossenen Kessel mit Vakuumdruck, der in der Apparatenfärberei mit Erfolg eingeführt ist. Entscheidet man sich für einen offenen Bottich, so verlangt die Behandlung 1½-stündiges Durchbrühen unter häufigem Rühren in der Flotte. Beim Kessel jedoch genügt einstündiges Kochen in dem angesetzten Bade, allerdings ist die Flüssigkeit durchzupressen (entsprechend dem Zirkulationslauf in der Apparatenfärberei). Die Flotte selbst enthält einige Prozente Schwefelnatrium, 1% Seife und das aus Rizinusöl hergestellte Rosulfon. Hierauf wird das Material herausgenommen und in einen verschließbaren Holzkasten geworfen. Zugedeckt verbleibt dasselbe solange warm darin, bis Gärung eintritt. In diesem Stadium löst sich der Pflanzenleim und scheidet allmählich innerhalb 24 Stunden aus. Auf einer ovalen Wollspülmaschine, einfacher Konstruktion, zweimal mit Wasser leicht gespült, ist ein weiteres Ausschleudern auf einer Unterbetriebs-Zentrifuge notwendig. Gut ist es, um die Fasern wieder zu öffnen, das Material auf einem Reißwolfe durchlaufen zu lassen, worauf dann die Trocknung anzureihen ist. Die gewöhnlichen Kastentrockenapparate mit Gegenstromverfahren als Drahthürdentrocknung genügen für diesen Zweck vollkommen Die gewonnene Faser zeigt sich gekräuselt, mit wollähnlichem Aeußern. Bei der folgenden Vorgarn-Verarbeitung kann ein Mischen mit Wolle oder Baumwolle vorgenommen werden. Etwaige Schäben müssen, falls es nicht früher geschah, nunmehr endgültig entfernt werden. Der weitere Spinnprozeß ist im wesentlichen der Streichgarnspinnerei entlehnt. Nach einem nochmaligen Durchlassen in einem Krempelwolf folgt ein Behandeln auf dem bekannten Dreikrempelsystem (Satz) und hierauf die Uebergabe auf ein Vorspinnkrempel, damit das Vorgarn in gewohnter Weise erzeugt wird. Für das Feinspinnen ist am zweckmäßigsten eine Ringspinnmaschine mit Röhrchenanordnung

Linofil besitzt als nennenswerte Eigenschaften: Festigkeit, Elastizität, große Wasseraufnahmsfähigkeit (Hygroskopizität), Gleichmäßigkeit des Fadens, äußeres Aussehen und Farbeneffekte gleichartig den Streichgarnen. Die Haspelung und Numerierung wird auf Grundlage des metrischen Systems ausgeführt. Als Handelsgarn sind die Gespinste: roh, gebleicht, gefärbt, als Zwirne: ein- und mehrfach. Bezüglich der Verwendung kann angegeben werden: als Garn für Matratzen- und Marquisendrelle, Handtücher (insbes. Frottiertücher), Portièren und Möbelstoffe; als Zwirn in der Teppich-, Zündschnur- und Posamentenfabrikation. Halbtuche und Tuche sind nach Walke und Appretur den Streichgarnstoffen täuschend gleichartig.

K. K. Fachschullehrer Josef Sponar.

Spinngarn aus Menschenhaar. In der letzten Zeit werden Menschenhaargarne zur Erzeugung von Filter und Preßtüchern verwendet, die in der Oel-, Stearin- und Kerzenfabrikation, sowie in Petroleum-Raffinerien usw., häufigen Absatz finden. Mit nachstehenden Zeilen soll so ein Spinnereivorgang kurz gestreift werden; derselbe ist einem praktischen Versuche entnommen. Das Rohmaterial von meist asiatischer Herkunft (Japan und China) wird in den Handel als Haarzopf gebracht. Von einiger Bedeutung sind auch die aussortierten Reste aus mit Haaren arbeitenden Betrieben; bemerkenswert sind süddeutsche, russische und französische Haare. Eine wesentliche Vorarbeit ist das Desinfizieren, was bei Haarzöpfen unbedingt vorzunehmen ist, besonders wenn dieselben eingeführt wurden (China). Man besorgt dies als zwei und mehrstündiges Ausdämpfen in geschlossenen Dämpftöpfen; ein nachheriges Ausspülen mit Wasser wird nie schaden. Hierauf ist leicht zu trocknen, wozu Hürden oder einfache Trockenapparate vollkommen genügen. — Der Spinnvorgang wird dann direkt eingeleitet. Vorerst kommt das Haarmaterial auf einen Wolf, zwecks Ausgleichung und Anordnung, und sodann auf den Krempelsatz zum Parallelisieren. Es entsprechen hiefür 2 Bauarten; als erste eine Pelzkrempel und als zweite eine Vorspinnkrempel, die nach dem Streichgarnspinnprozeß Florteiler und Nitschelhosen aufweisen kann. Das so erhaltene, vorgerundete Vorgarn wird behufs Ausspinnung einer Streichgarn-Ringspinnmaschine (Mètier fixe) übergeben. Die nach dem obigen Verfahren hergestellten Feingarne hatten die Nummern 1,8 metrisch und 1,5 metrisch und ließen bezüglich Gleichförmigkeit nichts zu wünschen übrig. Man ersieht aus dem Wenigen, daß der allgemeine Streichgarnspinnprozeß für dieses Spezialgarn anpassend gut zu verwerten geht. Als Numerierung ist das englische System nach Weftgarnen oder das metrische System (vorstehend) eingeführt.

Sponar.

Die Numerierung der Kunstseide. Die Kunstseide hat überwiegend legale Titrierung; die Nummer gibt hiebei — genau wie bei der echten Seide — an, wieviel Gramm eine Fadenlänge von 9000 m wiegt oder, was dasselbe ist, die Nummer sagt, wievielmal 0,05 g die Fadenlänge von 450 m wiegt. Die Fadenstärke oder Nummer wird bei der Kunstseide durch eine Zahl ausgedrückt; von der Kunstseide mit dem Titre 80 wiegen 9000 m 80 g, von der Kunstseide mit dem Titre 120 haben 9000 m 120 g Gewicht, während 9000 m von dem Kunstseidentitre 250 g ein Gewicht von 250 g haben. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß auch noch andere Nummerierungen für die Kunstseide vorkommen. Die Vereinigten Glanzstoffabriken A. G., Elberfeld, führen für das Wuppertal den Dezimaltitre, verkaufen aber sonst nach dem alten Turiner Denaro. Bei dem Dezimaltitre gibt die Nummer an, wieviel gramm 10000 m wiegen, oder wievielmal 0,05 g die Fadenlänge von 500 m wiegt. Bei dem alten Turiner Denaro drückt die Nummer aus, wievielmal 0,0533 g Gewicht eine Fadenlänge von 476 m hat.

Zellon-Aeroplanlack. Nach einer Mitteilung Dr. Eichengrüns emaillieren die führenden Flugzeugfabriken aller Länder ihre Aeroplane regelmäßig mit Zellonlack; die großen Rekorde (wie die Siege Hirths usw.) sollen nicht zum wenigsten auch der durch die Zellonierung der Tragflächen erreichten Glättung und Verringerung der Luftreibung zuzuschreiben sein. Das französ. Patent 12388 vom 3. Sept. 1910 hat zum Gegenstand: „Herstellung von glatten Ueberzügen auf Stoffen usw. darin bestehend. daß man solche Lösungen von Azetyl-Zellulosen anwendet, welche hergestellt sind aus Mischungen von Alkohol und Benzol usw. in Gegenwart von solchen Lösungsmitteln, welche die betr. Azetyl-Zellulose allein zu lösen im Stande sind, wie z. B. Azeton." — Die Firma Leduc, Heitz & Co. in Paris hat kurz darauf auf eine nahezu gleiche Herstellung das belgische Patent Nr. 229396 angemeldet und vertreibt ihr Fabrikat als Emaillitlack, der nach Eichengrün mit dem deutschen Zellon-Emaillit, dem englischen Zellon-Dope, dem österreichischen Zellon-Aeroplanlack identisch ist; die französische Firma setzt nur noch starkriechende Zusätze wie Pyridin, Chloroform u. dgl. zu.

Deposita.

Dr. Hermann Stadlinger, Handelschemiker in Chemnitz, hat zur Wahrung seiner Prioritätsansprüche am 18. Oktober 1912 bei der Redaktion der „Kunststoffe" ein versiegeltes Depositum eingereicht betreffend: Verfahren zur Haltbarmachung von Nitrokunstseide.



Personalnotizen.

Francis J. G. Beltzer, Ingenieur-Chemiker in Paris, ist am 2. Okt. ds. Js. im Alter von 46 Jahren gestorben. Der Dahingeschiedene hat auch unsere Zeitschrift durch wertvolle Arbeiten unterstützt, ein ehrendes Andenken bleibt ihm gesichert.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

22 h. J. 14 880. Verfahren zur Vorpolymerisation gerinnungsfähiger trocknender Oele. — Internationale Elektra-Lack-Werke G. m. b. H. in Karlsruhe. — 25. VII. 12.

29 b. H. 56 146. Verfahren zur Herstellung von künstlichen Seidenfäden aus Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung nach dem Streckspinnverfahren. — Hanauer Kunstseidefabrik A.-G. in Groß-Auheim bei Hanau a. M. — 2. XII. 11.

29 b. S. 35 968. Verfahren zur Gewinnung feiner Gespinstfasern aus Ginster. — Rudolf Sütterlin in Mannheim. 26. III. 12.

39 b. B. 61 984. Herstellung einer bernsteinähnlichen Masse. — J. Bahret in Stuttgart. — 15. II. 11.

39 b. D. 26 854. Reinigung von Kautschuk. (Zus. zu Pat. 244 712.) — H. P. Ch. G. Debauge in Paris. — 19. IV. 12.

39 b. P. 28 261. Verfahren zum Koagulieren des Milchsaftes von Kautschuk liefernden Pflanzen. (Zus. zu Pat. 237 789). — Wilhelm Pahl in Dortmund. — 2. II. 12.

29 b. C. 22 132. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Films, Bändern, Streifen usw. aus Zellulosexanthogenat. — Chem. Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden. — 8. VII. 12.

29 b. J. 14 089. Herstellung künstlicher Fäden u. dgl. aus Zellulosexanthogenat-Lösung. — Hermann Jentgen in Pawlowo-Possad. — 28. X. 11.

29 b. M. 46026. Herstellung von Kunstseide. — C. A. Müller und Dr. D. Wolf in Teplitz-Turn. — 23. X. 11.

39 b. P. 28 764. Herstellung einer haltbaren Verbindung von Leder mit vulkanisiertem Gummi. — A. E. Petersen in Karlsruhe. — 30. IV. 12.

12 o. L. 33 760. Darstellung von Zellulosederivaten. — Dr. O. Leuchs in Leipzig. — 25. I. 12.

39 b. P. 24 551. Darstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. (Zus. zu Pat. 23 724.) — Dr. Fritz Pollak in Berlin. — 24. II. 10.

66 b. H. 56 994. Herstellung von künstlicher Wursthaut. — (Zus. zu Pat. 232 022.) — C. H. Hasselblad in Stockholm. — 26. II. 12. (28. 2. 11.)

12 o. B. 67 415. Verfahren zur Darstellung von 2,3 Dimethylbutadien (1,3). — Bad. Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — 14. V. 12.

28 a. D. 25 879 und D. 26 443. Herstellung von Leder-Ersatz. — Deutsche Gasglühlicht-A.-G. (Auergesellschaft) in Berlin. — 11. X. 11 und 1. II. 12.

28 a. H. 56 334. Härten und Wasserdichtmachen tierischer Hautblößen. (Zus. zu Pat. 244 566.) — Karl Hartmann in Berlin. 21. XII. 11.

22 i. P. 26 294. Kitt für Fahrradluftreifen. — Pneudichtol-Ges. m. b. H. in Hannover. — 14. I. 11.

29 b. K. 47 067 und K. 50 780. Verarbeitung von Flachsabfall auf ein nach Streichgarnart gut verspinnbares Produkt. — Adolf Kube in Walditz bei Neurode. — 14. II. 11 und 13. III. 12.

38 h. A. 19 601. Verfahren zum Trocknen von Holz auf elektrischem Wege. — Alcock & Comp. Proprietary Ltd. in Melbourne. — 24. X. 10 (5. XI. 09.)

12 o. B. 60842. Herstellung von chlorierten Produkten aus Fetten, Oelen und Wachsen, Balsamen und Harzen, Erdöl, Paraffin, Erd- und Montanwachsen. — C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim. — 18. XI. 10.

38 h. D. 26754. Imprägnieren von Holz mit Lösungen von Kalium- oder Natriumsilikat. — L. Dautreppe in Brüssel. — 29. III. 12.

39 b. D. 25249. Verfahren, um den in Kohlenwasserstoffen gelösten vulkanisierten Kautschuk nicht nur den mechanisch beigemengten, sondern auch größere Anteile des chemisch gebundenen Schwefels zu entziehen. — H. P. Ch. G. Debauge in Paris. — 31. V. 11.

Erteilungen:

22 h. 253437. Herstellung eines hartharzähnlichen Harzersatzproduktes. — Dr. Ch. Knüppel in Berlin. — 2. V. 12.

39 b. 253 517 und 253519. Herstellung von kautschukähnlichen Produkten. (Zus. zu Pat. 253705.) — Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. — 7. VIII. 10.

39 b. 253 518. Herstellung elastischer Massen. (Zus. zu Pat. 252705). — Dr. H. Noerdlinger in Flörsheim a. M. — 7. VIII. 10.

12 g. 243 978. Albuminfällendes Reagens. — Dr. M. Claudius in Kopenhagen. — 21. XII. 11.

12 o. 253 755. Herstellung von Aether. — Chemische Werke vorm. Dr. H. Byk in Charlottenburg. — 23. XII. 10.

22 h. 253 845. Verfahren, um das Gelatinieren von Holzöl beim Erhitzen zu verhindern. — „Vernisol" Sté an., fabrique de Vernis et produits isolants pour l'industrie électrique in Vevey. — 28. IV. 12.

22 h. 253965. Herstellung einer Fett- und öllöslichen trocknenden Masse. — Dr. J Lifschütz in Hamburg. — 1 VIII. 11.

22 i. 253984. Zelluloidlösung in Azeton als Klebemittel für faserige oder poröse Stoffe. — Dr. F. Rampichini in Rom. — 21. II 11.

39 a. 243 854. Maschine zum Waschen von Kautschuk, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. — The Crude Rubber Washing Co., Ltd. und M. M. Dessau in London. — 13. XI. 10.

8 k. 254 042. Verfahren, Stoffe jeder Art, insbesondere Gewebe, Gespinste, Strohgeflechte, Leder, Papier, Fasern u dgl. durch Behandlung mit Fällungsmitteln und leimartigen Substanzen wasserabstoßend zu machen. — Akt.-Ges. für chemische Industrie in Wien. — 16. II. 11.

12 o. 254093. Darstellung von Formylzellulosen. (Zus. z. Pat. 233 589). — Internationale Zellulose-Ester-Ges. m. b. H. in Sydowsaue bei Stettin. — 24 XI. 10.

21 g. 254 192. Verfahren zur Isolierung von Spulen und Spulenanlagen durch zerkleinerte Isolierstoffe. — Spezialfabrik für Aluminiumspulen und Leitungen, G. m. b. H., in Berlin. — 22. XI 10.

22 i. 254193. Verfahren zum Etikettieren von Wachstuch für Buchbindereizwecke. — H. Carls in Berlin und C. L. Ebert in Dresden. — 20. V. 11.

38 h. 254 212. Konservierung von Hölzern. — Dr. Fr. Bub in Eilenburg. — 8. III. 11.

39 b. 254 196. Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen. — Dr. G. Eichelbaum in Berlin. — 12. I. 11.

Oesterreich.

Aufgebote.

22e. A. 6799/11. Société pour la Vulcanisation du Caoutschouc „Vulcana" in Genf. — Verfahren zum Ausbessern von Luftreifen mit Hilfe eines aus Paragummi, Guttapercha, Antimonzinnober und Karmin bestehenden Klebemittels: Man klebt den Flicken mit Hilfe des aufgelösten Klebemittels auf den beschädigten Teil des Luftreifens und setzt darauf die ausgebesserte Stelle 12 bis 20 Minuten lang einem Druck unter Erhitzung auf 75 bis 80° C aus. — 7. VIII. 11.

29b. A. 9690/09. Julius Gebauer in Berlin. — Verfahren zur Erhöhung der Elastizität sowie der Festigkeit von künstlichen Fäden, Gespinsten und Geweben aus künstlichen Fäden im feuchten Zustande: Die Fäden werden entweder aus kautschukhaltigen Lösungen gesponnen oder beim Spinnen durch Kautschuklösungen hindurchgeführt oder aber es werden fertige Fäden, Gespinste oder Gewebe mit Kautschuklösungen nachbehandelt und darauf mit geeigneten Vulkanisierungsmitteln, wie Schwefelchlorür versetzt und auf übliche Weise vulkanisiert. — 27. XII. 09.

29b. A. 9608/11. Claude Marie Sanlaville in Le Coteau. — Verfahren zur Herstellung von künstlichem Roßhaar aus Alfa- oder Agavenfasern: Die Stengel der Pflanzen werden in einem Autoklaven bei einem Druck von 3 Atmosphären während ca. sechs Stunden mit einer verdünnten Lösung von 23 Liter Aetznatron von 30° Bé auf 1500 Liter Wasser gekocht, dann kräftig ausgespült, hierauf während ca. 1/4 Stunde in ein angesäuertes Bad (auf 100 Liter Wasser ca. 1 Liter Schwefelsäure) eingetaucht, dann neuerlich ausgespült, hierauf getrocknet und schließlich durch den Reißwolf gehen lassen. — 3. XI. 11.

39b. A. 8147/11. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. — Verfahren zur Darstellung von Diolefinen, insbesondere der Erythren-Reihe: Man behandelt Dihalogen-Paraffine oder Monohalogenalkylene mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln (alkoholische Kalilauge ausgenommen) oder Halogenalkohole mit Halogenwasserstoff- und wasserabspaltenden Mitteln bei höherer Temperatur und zweckmäßig unter vermindertem Druck. 29. IX. 11 (14. III. 11).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Novemb. 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | **2. Jahrgang Nr. 22**

Papierstoff- oder Zellstoffgarne.

Von Josef Sponar, k. k. Fachschullehrer.

In der nachstehenden Studienarbeit sollen die neuesten Errungenschaften der verhältnismäßig noch jungen, sogenannten Papiergarn-Industrie geordnet besprochen werden, wobei hauptsächlichst auf den praktischen Wert und die Verwendungsmöglichkeit Rücksicht genommen ist. Selbstverständlich konnte ich mit Bedacht auf den mir zur Verfügung stehenden Raum nur das Wesentlichere bringen und habe auch bekanntere Tatsachen nur soweit erwähnt, als sie zum Verständnisse der Abhandlung unbedingt notwendig sind.

Von historischem Interesse ist, daß in China und Japan, viel früher als bei uns, Papier zu Schnüren und starken Faden gedreht wurde und auch dort Eingang fand. Diese Industrie, seit ungefähr 20 Jahren bei uns in der Praxis eingeführt, hat eigentlich nicht gerade einen günstigen Namen gewählt, denn der Laie versteht im allgemeinen unter Papier ein minderfestes Fabrikat und steht der ganzen Produktion im vorhinein mit einem Vorurteile gegenüber; er hätte überdies recht, wenn es sich als Rohmaterial um gewöhnlichen Holzstoff, bezw. Holzschliff handeln würde, der nur mechanische Behandlung, event. noch Dämpfung, erfährt und später der Zersetzung unterliegt, wodurch die Festigkeit ständig abnimmt. Zur Garnerzeugung jedoch wird das wie in der Holzschleiferei vorbereitete, zerkleinerte und gereinigte Holzmaterial (schwedisches Kiefernholz, wie überhaupt nur vorzügliches Nadelholz, auch Tanne und Fichte) unter Kochen mit Sulfite-Laugen von den inkrustierenden Beigaben (Ligninen) befreit und ergibt sodann die verhältnismäßig feste und lange Zellulosefaser oder den Zellstoff. Dieser wird auf den Holländern ähnlichen Maschinen gewaschen, von den verbliebenen unzerkochten Holzstückchen befreit und in Sammelbehälter fließen gelassen die mit Rührwerken ausgestattet sind; Pumpen ziehen aus den Sammelräumen die aufgelösten Fasern in weitere Rührbehälter, die jedoch bereits der Papiermaschine angehören. Auf der letzten Maschine ist die Vorsorge getroffen, daß das Wasser durch Siebe abfließen kann, worauf Abpressen, Trocknen und Aufwickeln auf eine Walze einsetzt. Die vorsichtig abgezogenen Rollen (ohne Walze oder Spule) ergeben das im Handel unter dem Namen Sulfit-Zellstoff oder kurz Zellulose bekannte Halbfabrikat. Oefters wird der Faserbrei nach dem Entwässern auf der Papiermaschine bloß in Plattenform gepreßt und in dieser Vorbereitung als Halbstoff zum Verkaufe bereit gehalten.[1]) Man erkennt schon aus dem Vorstehenden, daß die Bezeichnung „Zellstoffgarne" angebrachter wäre als Papierstoffgarne, da bei der Textil-Industrie in erster Linie Festigkeit gefordert wird. Für die aus den verschiedenen fertigen Papieren geschnittenen und später zugedrehten Streifen möchte diese Benennung auch nur günstig sein; überdies werden hauptsächlich nur bessere Papiersorten, d. h. festere hiezu benützt. Man hält sich doch bei anderen Erzeugnissen auch nicht strenge an dem Hergebrachten und ist es ja bekannt, daß z. B. die Kunstwollfabrikate ganz ruhig anderen ähnlichen reinwollenen nachbenannt werden. Schließlich handelt es sich ja nur darum, den Käufer von den guten Eigenschaften und der Wohlfeilheit zu überzeugen und da ist ein kleiner Kniff, noch dazu wenn er gerecht ist, im vorhinein erlaubt.

Die Rohstoffe. Vor allem kommen die Hilfsstoffe der Papierfabrikation wie Lumpen, Hadern, Taue, Abfälle der Baumwolle-, Flachs-, Hanf- und Jutespinnereien, Holzschliff und Zellstoff in Betracht, weiters altes Papier; Gräser, Stroh etc. sind für Garne nicht verwendbar, ebenso ist die Baumwolle nicht so anzuempfehlen wie die geraden Stengel- und Blattfasern, da die erstgenannte während des Trocknens zufolge der eigenen Elastizität die gegebene Form frei verändert, somit ein mehr ungleichartiges Erzeugnis gibt. Eigentümlich ist auch das Verhältnis der Länge bei der nassen Fabrikationsweise. Alle Fasern die eine Länge von 8 mm überschreiten, müssen vorher geteilt werden, da sonst eine gleichmäßige Bandteilung auf der Papier-

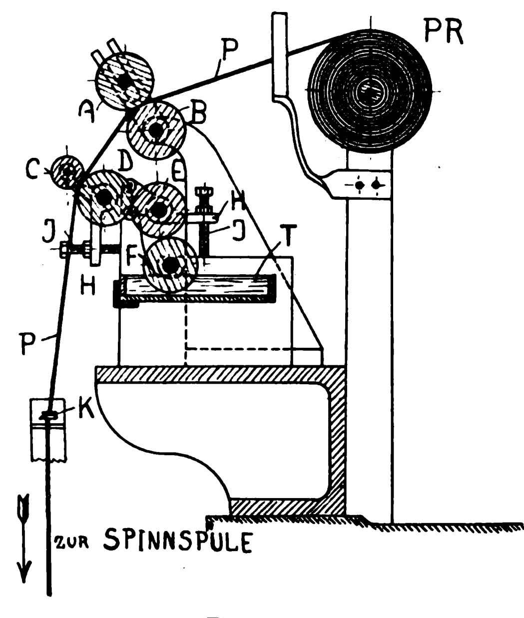
[1]) Für die weitere und ausführliche Kenntnis dieser Behandlungs- und Arbeitsweise führe ich das bestbekannte Werk „Papierstoffgarne" von Prof. E. Pfuhl, Verlag G. Löffler in Riga, an, welches in objektiver Weise alle Eigenarten der betr. Industrie bespricht.



maschine nicht durchführbar ist. Es genügt für Papierstoffgarne eine Faserlänge von 0,3 bis 3 mm.

Die Fabrikation der Zellstoffgarne. Zu Beginn der Papiergarnerzeugung behalf man sich mit rein mechanischen Teilungsmitteln, jedoch schon nach kurzer Zeit tauchten die ersten Versuche auf durch Kochung mit Chemikalien, wie doppelt schwefelsauren Kalk, die Aufschließung zu verbessern.[1]) (Die als Fußnote angegebenen Patente, sind zum Teile der Zusammenstellung nach Prof. E. Pfuhl entnommen.) Verständlich ist es, daß diese unvollkommene Methode, welche kaum die erforderliche Eigenschaft für eine Textilfaser hervorbringen konnte, keine Verbreitung erlangte. Ueberdies mußten lange Fasern beigegeben werden und dennoch war ein gleichmäßiges Garn schwer zu erzielen. — In derselben Zeit wurde in Frankreich ein Verfahren eingeführt, welches bezweckt, grobe Haare, Federn usw. leicht angefeuchtet oder trocken, nach Ausgleichung und Ausstreichung oder Krempeln zu einer Art Flor anzuordnen, welcher sodann durch klebende Beimittel zu verbinden ist. Getrocknet erfolgt das Zerschneiden in Bändern um flaches Schußgarn zu erhalten. Andererseits sind die geteilten Bänder mit Lösungsflüssigkeiten unter Zwirnung mit textilen Rohmaterialien zu benetzen. Diese Erfindung wurde bereits überflügelt.[2]) — Eine neue Richtung hatten die Patente von Claviez & Cie., Leipzig, zur Folge.[3]) Die Erfinder benutzen fertiges ungeleimtes Papier, schneiden dasselbe zu schmalen Streifen (2—3 mm) und wickeln es auf eine Spule. Behufs Drahtgebung wird die Spule von einer Hülse federnd gehalten, welche auf der angetriebenen Spindel aufgesteckt ist und sich lose drehen kann. Die Spindel hat unten einen beidseitig abgebogeneu Bügel befestigt, dessen aufrechter Arm als Fadenführer ausgebildet ist. Der Papierstreifen wird von der Spule zum Fadenführer und weiter zu einem Abzugwalzenpaare geleitet und von letzteren ständig angezogen. Da die Spindeldrehung im Sinne der Abwicklung erfolgt, so wird der Bügel mit dem Fadenführer Garndrehung verursachen, indem auch die Spule der Rotierung folgt. Nach entsprechender Anfeuchtung wird der Faden durch eine zweite Walzenanordnung zwecks Rundung durchgelassen; das letztere Walzenpaar erhält größere Geschwindigkeit, damit eine kleine Verstreckung erreicht wird. Anschließendes Trocknen und Aufspulen beschließen den Vorgang. Die Erzeuger benennen das Garn mit „Xylolin" (Griechisch Xylos = Holz). — Bezüglich der Papierschneidung wäre zu erwähnen, daß Konstruktionen von Goebel, Goss, Sinclair schon seit 1893—1898 patentiert sind. Sie beruhen meist auf Teilung durch Kreisscheiben und sollen genauen, staubfreien und glatten Schnitt geben. Eine neuere Bauart der Firma Klein-Hundt & Cie., in Düsseldorf, besorgt nebst der Papierrollen-Schneidung das Umwickeln, weshalb die Streifenrollen ohne jede weitere Behandlung direkt der Papierzudrehmaschine vorgelegt werden können. Die Maschine ist für schmale und breite Rollen gebaut und kann auch mit Pendelwicklung ausgestattet sein. Kraftbedarf bei 750 mm Arbeitsbreite ca. 1 PS, Raumbedarf 175 × 160 cm.

Auf dem gleichen Prinzip wie die vorstehende Besprechung nach Claviez, beruht eine bewährte Konstruktion der Firma Klein, Hundt & Cie. Durch die Beigabe der Feuchtigkeit wird das Papier geschmeidiger, hält besser und können darauf selbst empfindlichere Papiere gesponnen werden. Die Flüssigkeit kann Wasser sein, oder als Farbflotte mitbenützt werden, wenn das Garn Farbe erhalten soll. Ebenso ist es statthaft, Zusätze zu geben, die verschiedene Eigenschaften wecken und erhöhen, zum Beispiel: Zähigkeit, Festigkeit, Geschmeidigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit usw. Man findet dabei die Anfeuchtwalze zwischen den Lieferwalzen und der Spindel angeordnet, damit die Flachführung der feuchten Garne vermieden ist, weiters wird die Festigkeit gehoben, da der Streifen unmittelbar nach der Anfeuchtung Drehung erhält; auch kann dann stärkerer Draht gegeben werden. Der Hauptteil dieses Patentes ist im Vertikalschnitte Figur 1 dargestellt.



Figur 1.

Der Papierstreifen P wird von der Papierrolle PR, welche in einem Ständer drehbar gelagert ruht, durch das Lieferwalzenpaar A und B abgezogen und läuft zwischen diesen hindurch dem Anfeuchtwalzenpaare C und D zu. Die Anfeuchtflüssigkeit befindet sich im Troge T und wird durch die Eintauchwalze F auf die Zwischenwalze E und von letzterer auf die Anfeuchtwalze D übertragen, die sie dann den Papierstreifen mitteilt. Um den Preßdruck regeln zu können, sind die Walzen D und E in Bügeln H gelagert, welche mittels Stellschrauben J den Abstand ändern lassen. Von den Anfeuchtwalzen wird der Streifen über eine Führungsstelle K zu den Spinnflügeln geleitet, welche am besten senkrecht oder nahezu senkrecht unterhalb der Feuchtwalzen stehen sollen. Eine derartige Einrichtung kann ähnlich dem Flügel der Waterspinnmaschine nachgebildet sein, besser sind jedoch spezielle Bauarten, die auf die Eigenart dieses Materials mehr Rücksicht nehmen; wir kommen später noch zu einer solchen Spezialkonstruktion.

Auf der obigen Maschine können Papierstreifen von 2—15 mm Breite verarbeitet werden und sind Papier-Stärkegrenzen wie Seidenpapier von 10 g pro m² bis Papier von 100 g pro m² zulässig. Zur Bedienung genügen bei beidseitiger Anordnung bis zu 100 Spindeln ein bis zwei Mädchen, da zufolge der verbesserten Anordnung ein Fadenbruch nur selten eintritt. Der Raumbedarf beträgt ca. 780 × 140 cm und wird bei angeführten 100 Spindeln eine Kraft von ca. 3 PS. benötigt. Mit einer größeren Spindelanzahl ausgerüstete Maschinen werden gleichfalls gebaut, doch schaut dabei kein Gewinn heraus.

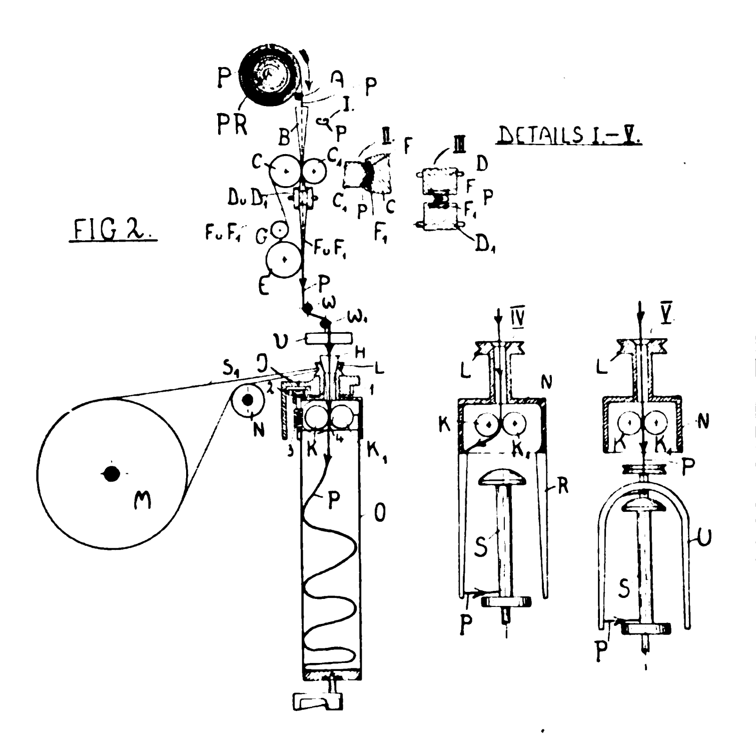
---

[1]) Dr. A. Mitscherlich, ab 1890, mit 2 Zusatzpatenten; „Verfahren, aus Holz spinnbare Fasern und Nebenerzeugnisse herzustellen."

[2]) Pierre Victor Renard, ab 1893; Verfahren zur Herstellung von Garnen und Geweben aus faserigen Materialien jeder Art."

[3]) Claviez & Cie., ab 1895; „Verfahren zur Herstellung von Faden aus gedrehten Papierstreifen." Derselbe, ab 1897; „Spindel zum Drehen von Papierstreifen zur Herstellung eines Papiergespinstes."

Eine weitere Neukonstruktion bringt die Figur 2 mit den Detailschnitten I—V zur Veranschaulichung, die dem Patente von Heinrich Cuhel in Ingrowitz und Ottokar Rozvoda in Hlinsko entnommen ist und als Spinnstuhl für Papiergarn benannt erscheint. Da die Papierstoffgarne nur zugedreht werden und höchstens ein schwaches Ausstrecken erfahren, also keinen Verzug erhalten wie die Textilgarne, so ist der Ausdruck „Spinnen“ nicht gerechtfertigt. Es aber mit „Zwirnen“ zu bezeichnen, scheint mir noch unrichtiger, da doch dort mehrere Einzelfaden (wenigstens zwei) ineinander verdreht werden und sich dieser Gedanke allgemein festgesetzt hat; allerdings ist die Arbeitsweise: Lieferung ohne Verstreckung und Drahtgebung mit der Methode der Papierstreifenzudrehung mehr gleichartig. Um nicht neue unklare Ausdrücke einzuführen, wollen wir die Bezeichnung Spinnen beibehalten, übrigens gibt es in der Textil-Industrie mehrere grundverschiedene Gleichbenennungen (Loden als Warengattung, Loden als Rohware; Scheren-Schweifen oder Zetteln und Scheren als Appreturarbeit usw.)



Zur eigentlichen Beschreibung zurückkehrend finden wir in der Figur 2 als das Charakteristischste einen Faltapparat, welcher vor der Anfeuchtvorrichtung den Papierstreifen verschiedene Formen gibt, um durch diese Gestaltung den Faden größeren Ansprüchen gerecht zu machen. Die Hauptfigur zeigt wieder eine Papierrolle PR mit den aufgewickelten, geschnittenen trockenen Papierstreifen P, welcher über einen Führungsstab A dem Faltapparate zugeführt wird. Der letztere besteht aus einem trichterförmigen Faltungsleiter B mit der Aufgabe, den Papierstreifen nach der beiläufigen Form, wie das Detail I darstellt, zusammenzulegen. Weiters folgen zwei Faltwalzenpaare C und C_1, sowie D und D_1 mit normal zueinander stehenden Achsen. Die Walzen C und C_1 haben den Streifen P nach dem Detaile II zu falten, während die Walzen D und D_1 ein Zusammendrücken gemäß dem Detaile III verursachen, somit die Ränder nach innen gelegt festhalten. Zur gleichmäßigen Drehung oder Bremsung der beiden Walzenpaare sind hier zwei von einer Walze E bewegte endlose Bänder (Hauptfigur) F und F_1 aus Leder oder Gummi angewendet, denen überdies die Aufgabe zufällt, da sie auch zwischen die Walzenpaare hindurchlaufen, den Papierstreifen zu legen und zusammenzudrücken. Von der Antriebswalze E aus ist eine Spannwalze G stellbar, um den Andruck nach Bedarf zu veranlassen oder die Abstellung hervorzurufen. Das so im Faltapparat behandelte Streifenmaterial bildet von Handaus etwas zugedreht ein vorzügliches Vorgarn. Waren gute Papiersorten bei der Verarbeitung herangezogen, so kann jedes Spinn- bezw. Zwirnsystem zur Fadenzudrehung Anwendung finden.

Geringere Papiersorten sind zu brüchig und müssen unbedingt angefeuchtet werden. Diese Vorrichtung bei V angedeutet, hätte dann eine ähnliche Wirkungsweise zu haben, wie es bereits zweimal erklärt wurde.

Die in der Hauptfigur skizzierte Spinnerei-Einrichtung hat vor allem zwei Führungswalzen vorgesetzt (W und W_1) um einen sicheren runden regelmäßigen Draht zu erhalten. Diese Vorkehrung ist ja von anderen Spinnmaschinen aus bekannt und wird auch dort der letzte Fadenleiter entsprechend befestigt. Betrachten wir nunmehr den Gang des sogenannten Vorgarnfadens, so passiert derselbe zuerst einen trichterförmigen Leiter H (um etwas verstreckt zu werden) und gelangt hierauf zur eigentlichen Zudrehvorrichtung. Hier sehen wir in dem sich drehenden Gehäuse J zwei Abzugwalzen K und K_1, welche von den ersteren durch die Stirnräderübersetzung 1 und 2, sowie den Schneckentrieb 3 und 4, angetrieben werden. 1 ist fest, 2 auswechselbar, um für die verschiedenen Materialien eine verschiedene Geschwindigkeit erteilen zu können. Das Gehäuse J hat oben einen Wirtel L der von einer endlosen Schnur S_1, der Antriebstrommel M, Mitnahme erhält. N ist eine Spannrolle. Angesammelt wird das Material in einer Kanne O, die hier mit Oeffnungen (Schaufalten) ausgestattet sein müßte, damit man die Anhäufung des Garnes beobachten, die Lagen eindrücken oder die Kannen auswechseln kann.

Das Detail IV ist als direkte Spulenaufwicklung angewendet, wobei der Faden durch einen Flügel R unmittelbar auf die Spule S aufgewickelt wird. Hingegen verbildlicht Detail V dasselbe Prinzip, doch erscheint der Flügel U nicht mit dem Gehäuse N fest verbunden, sondern gesondert angeordnet und betrieben. Der Flügel kann gegebenen Falls auch durch eine Ringdrehung ersetzt werden.

Wie weit sich diese Erfindung eingeführt hat, bin ich nicht in der Lage zu konstatieren und ist auch die Zeit hiefür noch zu kurz. Jedenfalls sind die verschiedenen Grundgedanken äußerst bemerkenswert und werden zum mindesten dankbare Anregung bieten.

(Fortsetzung folgt.)

Die Verfahren zur Behandlung des Holzes mit Chemikalien zum Zwecke gegen die verschiedensten Einflüsse beständige Produkte zu erzeugen.

Tabellarische Uebersicht der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Halen.

Wie aus folgendem ersichtlich, hat man die verschiedensten Chemikalien auf Holz zur Einwirkung gebracht und dadurch sowohl gegen Feuer, Wasser, Atmosphärilien und Lebewesen (niederer Art) widerstandsfähige Produkte erzielt. Des leichteren Ueberblicks wegen behandelt die folgende Tabelle:

a) die Verwendung anorganischer Verbindungen (Salze, Säuren usw.),
b) die Verwendung organischer Verbindungen u. dgl. (Kreosot, Teer, Oele usw.),
c) die gleichzeitige Verwendung anorganischer und organischer Verbindungen zur Holzbehandlung und endlich
d) verschiedene (allgemeine) Arbeitsweisen.

a) Die Verwendung organischer Verbindungen (Salze, Säuren).

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
1369/1855	Mathis, H.	Man läßt in das Holz mittels geeigneter Vorrichtungen eine Kupfersulfatlösung eindringen.
1187/1856	Maugham, W.	Holz wird durch Kochen in einer Ammonphosphatlösung feuersicher gemacht. Eventuell nimmt man äquivalente Mengen von Natriumphosphat oder Ammonchlorid oder Ammonsulfat zu diesem Zwecke.
1598/1856	Condy, H. B.	Das Holz wird mit einer Kalium- oder Natriumpermanganatlösung behandelt.
2751/1856	Brooman, R. A.	Behandlung des feuersicher zu machenden Holzes mit einer Wasserglaslösung.
3077/1857	Breffit, E.	Zum Feuersichermachen imprägniert man das Holz mit einer Alaun- oder Wasserglaslösung.
1395/1858	Brooman, R. A.	Das Holz wird mit einer Lösung von Kupfersulfat oder anderen Metallsalzen, Kochsalz und Natriumsulfat in einem Kessel unter Erhitzen behandelt.
2232/1858	Ransome, T.	Das Holz wird entweder mit einer Alkalisilikatlösung und dann mit einer Calciumchloridlösung oder mit einer Eisen-, Kupfer-, Zink-, Blei- oder Bariumsalzlösung behandelt.
2566/1858	Clark, W.	Zunächst wird das Holz mit einer Zinksilikatlösung und alsdann mit einer Laugenlösung behandelt. Hierauf wird es gebleicht und mit Kupfersulfat und Natriumsulfid imprägniert.
2832/1858	Bethell, J.	Das Holz wird mit Kupfersulfat, Sublimat (Quecksilberchlorid) oder Zinkchloridlösung behandelt.
2754/1859	Hutton, W.	Das zu Schiffsbauzwecken zu verbrauchende Holz wird mit einem Porenfüller wie Calciumcarbonat, Gips u. dgl. unter Druck behandelt. Die Salze werden auf bezw. in dem Holz selbst gebildet.
665/1860	Maugles, M.	Chlor oder ein anderes Gas wird mit Hilfe von Dampf oder Luft in das Holz eingetrieben.
2731/1860	Cobley, T.	Eine durch Lösung eines Gemisches von kalzinierten Kupfererzen mit Magnesium-, Natrium- oder anderen Chloriden erhaltene Flüssigkeit dient zum Imprägnieren des Holzes.
68/1861	Longmaid, W.	Holzartikel werden in verdünnte Schwefelsäure eingetaucht und dann erhitzt in geschlossenen Kesseln.
626/1861	Coombe, J. C. und Wright, J.	Holz wird mit einem Bariumsalz und dann mit Kieselflußsäure zwecks Feuersichermachung imprägniert.
Britische Patente		
877/1861	Rausome, F.	Holz wird zunächst mit Wasserglas imprägniert und hierauf mit einem löslichen Salz einer alkalischen Erde, des Aluminiums oder Eisens behandelt.
1773/1861	Cobley, T.	Holz wird mit einem Alkali-, Erdkali-, oder Magnesiumsalz oder -oxyd und dann mit Kieselflußsäure oder Kieselsäure behandelt.
220/1862	Church, A. H.	Behandlung des Holzes mit Barytlösung und dann mit einer Kieselsäurelösung.
328/1862	Clark, W.	Das Holz wird in weiches Wasser eingetaucht, getrocknet und dann mit heißer Luft und Schwefelsäure behandelt.
2750/1862	Chatwood, S.	Das Holz wird imprägniert mit Kupfersulfat, Eisensulfat, Ammonsulfat oder Alaun.
2841/1862	Clark, G.	Unverbrennlich wird das Holz durch Sättigen mit Alaun oder einer Metallsulfatlösung gemacht.
243/1863	Barlow, H. B.	Das zu konservierende Holz wird in einem luftleeren Kessel mit überhitztem Dampf und einer heißen Metallsalzlösung unter Druck behandelt.
590/1865	Newton, W. E.	Behandlung mit Kupfersulfat und Dampf.
1573/1865	Gedge, W. E.	Das Holz wird hoch erhitzt und dann in eine Metallsalzlösung oder Farbstofflösung oder Oel oder Fett eingetaucht = Verfestigung, Färbung oder Wasserdichtmachung des Holzes.
1900/1865	Chaulin, L. A. M.	Das feuersicher zu machende Holz wird in einer Borax- oder Natriumboratlösung gekocht und getrocknet.
35/1866	Clark, W.	Als Konservierungsmittel für das Holz dient angesäuertes Wasser.
2230/1866	Davis, J	Das zu konservierende Holz wird in eine Lösung von Aetzkalk in Wasser ev. in Gegenwart von Aetzalkali und Aluminium-, Kieselsäure oder Eisen enthaltenden Substanzen (durch Einleiten von Kohlensäure in das Wasser löslich gemacht) eingebracht und dann mit Luft behandelt, wodurch die genannten Substanzen ausgefällt werden.
2245/1866	La Gautraye, A. de	Holz wird in einem Bad von Kupfersulfat, Pottasche, Alaun, Kochsalz und Kalkwasser erhitzt.
3174/1869	Spice, R.	Das Holz wird mit Calciumchloridlösung unter Druck behandelt.
2005/1871	Dunn, T.	Das Holz wird getrocknet und dann zwecks Feuersichermachung mit Natriumwolframat imprägniert.
2097/1872	Hill, H. C.	Das zu konservierende Holz wird mit Silikatlösungen behandelt, denen ev. Wolframate, Phosphate des Bariums zugesetzt werden; ev. benützt man Sulfate oder Sulfite oder mit Teer vermischte Kautschuklösungen. Auch Leimlösungen und Tannin kann man benützen.
2156/1873	Brown, C.	Kalk wird mit Hilfe des Vakuums in das Holz eingetrieben.
2475/1873	Macomber, D. O.	Verwendung eines Gemisches aus Eisenoxyd, Kalisulfat, Schwefelsäure, Aluminiumsulfat, Natriumchlorat und Eisensulfid.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
2567/1873	Leech, W.	Gemische von Lösungen von Kupfersulfat, arseniger Säure und Natriumcarbonat dienen zum Behandeln des Holzes, um es gegen Insekten zu schützen.
3037/1873	Jones, T.	Das Holz wird mit Natriumwolframat behandelt.
3975/1873	Weatherby, C. P. N.	Das Holz wird evakuiert und dann mit einer schweflige Säure im Ueberschuß enthaltenden Calcium- oder Bariumbisulfitlösung unter Druck behandelt.
4193/1874	Nash, T.	Soda- oder Alaunlösung dienen zum Feuersichermachen des Holzes.
959/1875	Wirth, P.	Das Holz wird zunächst mit einer verdünnten Kalisilikatlösung gesättigt, dann lufttrocken mit einer konzentrierteren, sodann mit einer reinen Kalisilikatlösung und schließlich mit verdünnter Elußsäure behandelt.
2144/1875	Gedge, W. E.	Kochsalzlösung und eine Lösung Kochsalz und Alaun dienen zum Imprägnieren von Eisenbahnschwellen u. dgl.
1186/1876	Morgan-Brown, W.	Eine Lösung von Alaun, Kupfersulfat, Natriumbromid und Natriumjodid wird auf das evakuierte Holz unter Druck zur Einwirkung gebracht.
1560/1876	Lake, W. R.	Erst wird das Holz mit Kupfersulfat- und dann mit Chlorbariumlösung behandelt.
4768/1876	Mc Kenzie, G. R.	Kochen des Holzes in Sodalösung = Feuersichermachung des Holzes.
4378/1877	Gardner, J.	Das für Flachswalzen bestimmte Holz wird mit einer Bleiazetat- und dann mit einer Soda- oder Natriumsulfatlösung behandelt. Auch kann die Nachbehandlung mit Chlorkalk und schließlich mit Salzsäure ausgeführt werden.
110/1878	Clark, A. M.	Das Holz wird einer Behandlung mit löslichen Bleisalzen, mit oder ohne Zusatz von Kreosot, Phenol oder dergl. unterworfen.
487/1878	Lake, W. R.	Das Holz wird gedämpft, dann mit Eisensulfat und schließlich mit Bariumchloridlösung besandelt.
3261/1878	Gardner, D. R.	Alkalische oder saure Dämpfe und hierauf Quecksilberdämfe (aus Quecksilber- und Salpetersäure) werden auf das zu konservierende Holz einwirken gelassen.
2706/1879	Spence, J. B.	Metallsulfide werden mit geschmolzenem Schwefel gemischt und mit dem Gemisch wird das Holz in der Hitze überzogen.
3990/1880	Groth, L. A.	Das Holz wird in einem geschlossenen Kessel unter Vakuum der Einwirkung von Dampf und einer Natrium- oder Magnesiumsulfatlösung ausgesetzt, worauf man Chlorbariumlösung darauf einwirken läßt.
4026/1880	Lake, W. R.	Die Holzgegenstände werden mit einer Kupfer-, Eisen- oder Zinksulfatlösung behandelt.
3761/1882	Glaser, F. C.	Dampf (Hochdruck), eine Zinksulfat- und eine Chlorkaliumlösung sind die anzuwendenden Konservierungsmittel für das Holz.
5576/1883	Feilding, T. H. und Jonsen, A. N.	Um Holz vor dem Verfaulen zu schützen, wie z. B. Schiffsholz, übergießt man es mit einer dünnen metallischen Schicht.
5841/1883	Abel, C. D.	Das zu konservierende Holz wird mit hygroskopischen Substanzen (Kochsalz, Chlorkalzium) und Alaun bedeckt.
5855/1883	„	Man erhitzt das Holz in einer Lösung von Eisensulfat, Kochsalz und Alaun.
15923/1884	Alexanderson, N. A.	Holz wird zwecks Wasserdichtmachung in eine Lösung eines basischen Salzes (Alaun, Aluminat oder dergl., Chrom- oder Eisenverbindungen) eingebracht, gespült und getrocknet.
Britische Patente		
8139/1885	Redfern, G. F.	Das Holz wird gut getrocknet und mit einer Lösung von 4 Teilen Borax und 3 Teilen Magnesiumsulfat in 20 Teilen heißem Wasser imprägniert, getrocknet, mit einem Gemisch von gewaschenem Ton und Wasserglas angestrichen, mit einem Gewebe überzogen, das mit Borax imprägniert ist und das Ganze mit einem Gemisch von 30—40 Teilen Ammonsulfat, 35-45 Teilen Gips und Wasser überzogen = Feuersichermachung des Holzes.
13294/1885	Lake, H. H	Das Holz wird in Schwellen- oder Balkenform in einen Zylinder eingefahren und darin mit Kupfersulfat und dann mit Chlorbarium imprägniert.
3356/1893	Hely, A. A.	In das Holz wird nacheinander Calciumbisulfit- und Kalklösung eingetrieben. Das sich im Holze bildende Kalziummonosulfit wird zu Kalziumsulfat oxydiert.
2821/1895	Bachert, M.	Zwecks Feuersichermachung wird das Holz unter Druck mit einer Lösung von Ammonphosphat, Amonsulfat und Chlorkalzium behandelt.
20246/1895	Sainte-Marie, Count A. de u. Hoffmann, A. A.	Erhitzen des Holzes mit einer Kochsalzlösung.
20664/1897	Fox, E. M.	Holzmehl wird zwecks Feuersichermachung mit einer heißen Lösung von Ammonphosphat- und -sulfatlösung behandelt.
28620/1897	Higgins, H.	Holz wird erst mit überhitztem Dampf, dann mit einer Alkalisilikat- und schließlich mit einer Kalziumchloridlösung behandelt.
28938/1897 D. R. Pat. Nr. 109324	Simpson, H. V.	Das Holz wird erst im Vakuum in der Hitze mit Wasser oder Methylalkohol, dann mit einer feuersichermachenden Lösung und schließlich mit Zink- oder Aluminiumsalzlösung behandelt.
Brit. Pat. Nr. 17497/1898	Dime, G. X.	Das Holz wird zwecks Feuersichermachung in einer heißen Lösung von 15 Teilen Ammonchlorid und 1 Teil Natriumammoniumphosphat behandelt.
25018/1898 Oest. Pat. Nr. 5821 u. 6449 Amer. Pat Nr. 626538	Hasselmann, F.	Das Holz wird mit einer kochenden Lösung von Aluminiumsulfat und einem Gemisch von Eisen- und Kupfersulfat und Kainit behandelt.
Brit. Pat. Nr. 1458/1899	Schroeter, C.	Das feuersicher zu machende Holz wird erst mit Borax und dann mit Magnesiumsulfat behandelt. Eventuell fügt man noch Gips und Ammonchlorid bei.
4133/1899	Lake, H. H.	Zunächst wird das Holz mit Kalkmilch behandelt, dann getrocknet und dann einer heißen Lösung von Borsäure und Ammonsulfat ausgesetzt.
9571/1899 Amer. Pat. Nr. 647428	Schenkel, J.	Gebr. Kalk wird in einer Lösung von geschmolzenem Chlorkalzium gelöst und damit das feuersicher zu machende Holz im Vakuum gekocht.
Brit. Pat. Nr. 11333/1899 Amer. P. Nr. 646101 und 668227	Simpson, H. V.	Ammonphosphat oder -sulfat und Zink- oder Magnesiumsulfat dienen zur Imprägnierung des wasser- und feuersicher zu machenden Holzes.
Brit. Pat. Nr. 13238/1899	Dime, G. X.	Ammonchlorid, -karbonat, Natriumammoniumphosphat und Alaun dienen zur Holzkonservierung.
14068/1899	James, R. W.	Dem zu konservierenden Holz wird erst eine Lage von zerkleinertem Kupfer aufgegeben und dann wird es mit einem fäulniswidrigen Anstrich versehen.
9989/1900	Haddan, R.	Doppelsalze von Ammoniak und der Magnesia, oder von Ammoniak und Eisen, Zink oder dergl. werden im Gemisch mit Borsäure zur Holzbehandlung verwendet.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
19515/1900 Oest. Pat. Nr. 3347 u. 3674	Lebioda, G. T.	Das Holz wird mit einer Lösung von Borax, Borsäure und Ammonsulfat behandelt.
Brit. P. Nr. 15402/1901 Oest. Pat. Nr. 12040	Feyerabendt G.	Das Holz wird in einer Tonerde enthaltenden Natriumaluminatlösung auf 270—300° F. erhitzt = Holzkonservierung, -Feuersichermachung.
Brit. Pat. Nr. 830/1902 Oest. Pat. Nr. 22021, franz. P. Nr. 319509, amer. P. Nr. 695678 und 695679	Ferrell, J. L.	Zum Feuersichermachen des Holzes dient eine Aluminiumsulfatlösung, der man ev. basische Salze wie Magnesium- oder Ammonkarbonat zusetzt.
Brit. Pat. Nr. 15316/1901	Allison, C. A.	In das zu konservierende Holz werden taschenartige Vertiefungen eingebohrt und diese mit einer Mischung von Kochsalz, Arsenik, Sublimat und ev. Kalinitrat sowie Kupfersubazetat gefüllt.
3051/1902	Bruce, F. H.	Das feuersicher zu machende Holz wird in einem geschlossenen Zylinder unter Druck mit einer Lösung von Kochsalz, Natriumsilikat oder Alaun imprägniert.
4604/1902 D. R. P. Nr. 141174 und 144500, franz. P. Nr. 319123 und 335054	Ferrell, J. L.	Zum Imprägnieren des Holzes dient eine Chloridlösung (Kalziumchlorid), der ein Karbonat, Sulfat oder lösliches Silikat zugegeben wurde.
Brit. Pat. Nr. 9658/1902	Calico Printers Association und Warr, W.	Das Holz wird zunächst mit Natriumstannat, dann mit einem (löslichen) Titansalz und schließlich mit Natriumsilikat, ev. -woframat und Ammonchlorid behandelt.
27345/1902	Gautsch, C.	Ein Gemisch von Ammonsulfat und -borat dient zum Feuersichermachen des Holzes.
22169/1904	Perkin, W. H. und Whipp Bros. & Tod	In die Poren des Holzes wird mit Hilfe geeigneter Salzlösungen ein Metallsalz oder Natriumstannat eingebracht.
26993/1905	Hoettger, W.	Feuorsilikate des Zinks oder Natriums werden heiß zum Imprägnieren des Holzes verwendet und dann das letztere abkühlen lassen.
11294/1905	Hasselmann, F.	Man wendet kali- oder magnesiahaltige Abraumsalze, grünen Eisenvitriol und Aluminiumsulfat zum Imprägnieren des Holzes an. Ev. ersetzt man den Eisenvitriol durch Nickelsulfat.
1325/1906 D. R P. Nr. 181677. öst. P. Nr. 35335, franz. P. Nr. 362623	Poulsen, A. A. V.	Holz wird mit Metall- (Zink)stücken überzogen, so daß sich unter dem Einfluß der Atmosphäre lösliche Salze bilden, die in das Holz eindringen.
Brit. Pat. Nr. 4486/1906	Salomon, M.	Das Holz wird erst mit kieselsäurehaltigen Stoffen und dann mit Alkalilauge behandelt.
7868/1906	Kuhn, A.	Das feuersicher zu machende Holz wird an seiner Oberfläche mittels Salpetersäure gerauht, die darauf eingebrannt wird.
17539/1906	Haunz, C. und A. B. P. Akkumulator Co.	Holzplatten werden unter Druck und Erhitzen mit einer Alkalilösung und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt.
5327/1907	Jones, H. Sefton	Buchenholz wird mit einer Chromoxyd-Phosphorsäure und Chromalaun enthaltenden Lösung imprägniert.
12980 und 13792/1908	Eberhard, R.	Wasserglas wird mit Chromsalzen und ev. geringen Mengen von Metallbasen versetzt = Holzkonservierungsflüssigkeit.
8176/1909 öst. P. 43668, amer. P. Nr. 959505, franz. P. Nr. 396235	Gerlache, J.	Das Holz wird mit einer Lösung von freiem Ammoniak und Kupfer- und Zinksalzen behandelt,
Britische Patente		
12587/1909 u. 26268/1911, schweiz. P. Nr. 48253, amer. P. Nr. 971194, franz. P. Nr. 403370, schweiz. P. Nr. 46329	Hasselmann, F.	Gemische von Eisenchlorid, Ammonalaun oder Schoenit und Magnesiumchlorid dienen zur Behandlung des Holzes.
Brit. Pat. Nr. 3740/1910, amer. P. Nr. 974962, D. R. P. Nr. 228513, schweiz. P. Nr. 50988, franz. P. Nr. 411379	Hartmann, G. und Schwendtner. A.	Eine mit Natronhydrat im Ueberschß versetzte Zinkchloridlösung läßt man auf das Holz einwirken.
Brit. Pat. Nr. 8468/1911, amer. P. Nr. 987888, franz. P. Nr. 427878	Koenmann, K.	Das Holz wird zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung und dann mit Wasser behandelt.
Brit. Pat. Nr. 19172/1910	Marks, C. Ch. R.	Zum Imprägnieren des Holzes dient eine Lösung von Zinkchlorid und Aluminiumsulfat bei 55° C., worauf man die Temperatur auf 70° C. erhöht.
Deutsche Patente		
378	Zerener, H.	Gegen Hausschwamm wird das Holz mit einem Gemisch von Wasserglas, Chlornatrium, Borsäure und Kieselgur imprägniert.
9252	Perez, P. de la Sala	Kalihydrat enthaltende Alkalikarbonatlösungen werden z. Feuersichermachen des Holzes verwendet.
23487	Winckelmann, J.	Das Holz wird mit einer Lösung von Manganchlorid, Phosphorsäure, Magnesiumkarbonat, Borsäure und Ammonchlorid gekocht = Feuersichermachen des Holzes.
59830	Oncken, G. A.	Holz wird in alkalischer Lösung mit dem elektrischen Strom behandelt = Holzimprägnierung.
76877	Seemann, H.	Chlor dient zum Abtöten von Hausschwamm.
80426	Groebe, E.	Das Holz wird mit einer Lösung von phosphorsaurem Kalk in schwefeliger Säure behandelt.
96385	Hasselmann, F.	Holz wird zuerst mit einer siedenden Lösung von Eisenvitriol und Aluminiumsulfat und dann mit einer solchen von Chlorkalzium und Kalkmilch behandelt.
110967	Petraschek, K.	Zuerst wird das Holz mit einer wässerigen Lösung von Borsäure und Borax und hierauf mit mit Eisenfeilspänen oder metallischem Zink vermischter Borsäurelösung behandelt.
111323	Buchner, G.	Das Holz wird mit Lösungen von Chromoxydsalzen (Chromalaun) unter Druck gekocht.
113419	Schenkel, J.	Behandeln des Holzes mit einer Lösung von Chlorkalzium und Kalkhydrat.
124409	Nickelmann, St	Ammonmagnesiumsulfat eventuell ein Gemisch mit Borsäure dient zur Holzimprägnierung (Feuersichermachung).
130944	Kester, L. und Häusler, L.	Ein Gemenge der Lösungen zweier Salze bezw. eines Salzes und einer Säure, von denen das eine erst bei höherer Temperatur ein unlösliches Salz bildet, dient zum Imprägnieren des nachher zu erhitzenden Holzes.
134178	Hasselmann, F.	Das Holz wird mit einer siedenden Lösung eines (zusammenkristallisierten) Gemenges von Eisen- und Kupfervitriol und Kainit unter Druck bei 135—140 behandelt.
134939	Feyerabendt, G.	Behandlung des Holzes mit einer Tonerde enthaltenden Natriumaluminatlösung.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche R.-Pat.		
138807 öst. P. 6839	Rodakiewicz, A.	Behandlung des Holzes mit einer Lösung von Ammonborat und Kaliumkarbond = Feuersichermachung.
151641	Warr, W.	Imprägnieren des Holzes mit Titansäure.
152006 öst. P. 19307, franz. P. Nr. 335 412.	Beaulieu-Marconnay, C. Baron,	Das Holz wird bei einer Temperatur unter 100° mit einer kaustisches Ammoniak enthaltenden Lösung von Ammonborat und Ammonsulfat imprägniert.
D. R. P. Nr. 162043	Ferrell, J. L.	Natronsilikat, Kochsalz und Aetznatron = Konservierungsflüssigkeit.
168689 öst. Pat. Nr. 59011	Wolmann, K. H.	Man behandelt das Holz bei 100-150° C. und einem hydraul. Druck von 2½—3 Atm. mit einer aus Eisenvitriol, Kupfervitriol, Aluminiumsulfat und Kainit bestehenden Flüssigkeit.
D. R. P. Nr. 171319	Salomon, H. M. und B.	Besondere Behandlung des Holzes mit kieselsäurehaltiger Natronlauge in der Hitze.
176057 öst. P. 30318, franz. Pat. Nr. 352615	Hoettger, W.	Das Holz wird mit heiß gesättigten Lösungen von Kieselfluornatrium getränkt.
D. R. P. Nr. 206626	Vereinigte Chem. Fabriken zu Leopoldshall A. G.	Das Holz wird mit einer Chlormagnesium-Asbestemulsion u. Magnesia sowie Sand angestrichen.
226975	Chemische Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger	Das Holz wird mit einer ammoniakalischen Lösung der Fluoride, Chromate, Arsenate, Arsenite, Antimonite von Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt, Kadmium und Silber behandelt.
232380	Chemische Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger	Holzimprägnierungsmittel bestehend aus mit Ammoniak behandelten wässrigen Lösungen oder Emulsionen von Schwefelarsen, Arsensäure, arseniger Säure, Antimonsäure, antimoniger Säure, Chromsäure oder Gemengen dieser.
237033, brit. Pat. Nr. 5908/1909, franz. P. Nr. 400885, amer. P. Nr. 802680, 955762 und 965154	Chisolm, W. B.	Eine warme, am besten siedende Kalziumpentasulfidlösung wird auf das Holz zur Einwirkung gebracht.
D. R. P. Nr. 241707	Cranem, M. van	In Ammoniak gelöste Kupfer- und Zinksalze dienen zur Konservierung des Holzes.
241863	Wolman, K. H.	Das Holz wird mit Lösungen von Schwermetallsalzen, starkes Säuren und Salzen, schwächeres Säuren und Fluornatrium imprägniert.
251258, franz. P. Nr. 355211	Nodon, A. L. C.	Elektrische Behandlung des Holzes in Gegenwart einer Salzlösung.
Oesterr. Patente		
4542	Buchner, G.	Das Holz wird mit Lösungen von Chromoxydsalzen insbes. Chromalaun unter einem Druck von 2-3 Atm. einige Stunden gekocht.
12433	K. K. Kriegsverwaltung	Behandeln des Holzes mit Flußsäure oder Kieselflußsäure mit oder ohne Zusatz von Fluoriden oder Silikofluoriden.
31274 franz. P. Nr. 376248	Dada, J. und Fuchs, G.	Imprägnieren des Holzes mit einer wässerigen Lösung von phosphorsaurem Chromoxyd und Chromalaun.
Oesterr. Pat. Nr. 35607, franz. P. Nr. 391023	Landau & Co. und Malenkovic, B.	Eine Lösung von saurem Schwermetallfluorid wird mit oder ohne Zusatz von Fluoralkali mit Ammoniak oder Fluorammon allein oder mit Ammoniak mit nachheriger Zugabe von Fluorammon versetzt = Holzkonservierungsmittel.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Oesterr. Patente		
35608, franz. P. Nr. 391908	Landau & Co. und Malenkovic, B.	Lösung aus Schwermetallkieselfluoriden und Alkalifluoriden = Holzkonservierungsflüssigkeit.
36081	Malenkovic, B.	Gemische von Schwermetallsalzen und Alkalifluoriden werden in solchen Mengen angewendet, daß beim Eintrocknen schwerlösliches Schwermetallfluorid sich auf bezw. in dem Holz abscheidet.
36082 (Zus. zu P. Nr. 36081)	Malenkovic, B.	Anwendung von Schwermetallsalz und überschüssigem Fluoralkali zur Holzimprägnierung.
43791	Guido Rütgers	Das Holz wird nacheinander mit der neutralen Lösung eines Schwermetallsalzes und eines Alkalifluorids imprägniert.
43891	Aug. Möllers Söhne	Elüssigkeit enthaltendes Kieselfluornatrium und Soda läßt man heiß auf das Holz einwirken.
46661	Hartmannn, G. und Schwerdtner, O. A.	Behandlung des Holzes mit Natriumzinkatlösung.
54589	Kreidl & Heller	Behandlung des Holzes mit löslichen Salzen der seltenen Erdmetalle und dann mit einem Fluorid.
Amerikan. Patente		
506493	Hall, F.	Behandlung des Holzes mit einer Lösung von Alkalihydrat, Alkalikarbonat und Alkalialuminat, Alkalisilikat, Alkaliarsenit, Alkaliarseniat, Alkalisulfid oder Alkalisulfid-Metallsulfid.
522284	Bate, J. R.	Behandlung des Holzes mit Alkalikarbonatlösung, Kohleverbrennungsprodukten. Kochsalz und Schwefel.
533587	George, J. S.	Eintreiben einer Lösung von Eisensulfat, Zinksulfat und Kupfersulfat in das Holz und Behandlung des Letzteren mit elektrischem Strom.
537393	Myers, H.C.	Erhitzen des Holzes in Gegenwart von Kohlensäuregas.
560614	Geisler, J.F.	Ueberziehen des Holzes nach seiner Imprägnierung mit feuersichermachenden Substanzen mit Ammon-Magnesiumphosphat.
571654	Gallinowsky, H.	Gemisch von Fasermaterial mit Borsäure, Chlormagnesium, Magnesiahydrat und Ammonchlorid = Holzschutzmittel gegen Wassertiere.
579101	Valleen, R.L.	Behandlung des Holzes mit einem Gemisch von Wasser, Aetznatron, Salz und Kupfervitriol.
580488	Hasselmann, F.	Behandlung des Holzes mit Eisensulfat, Aluminiumsulfat und Kalk enthaltendem Chlorkalzium.
606702	Blodgett, H. H.	Behandlung des Holzes mit einem Gemisch von Eisulfat, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Magnesiumsulfat und Kochsalz.
612839	Gallinowsky, H.	Gemisch von Fasermaterial und Chlormagnesium = Schutzmittel gegen Wassertiere.
629861	Konrad, F. L.	Das feuersicher zu machende Holz wird mit Kalziumborat imprägniert.
643762	Cross, W.	Behandlung des Holzes mit einer alkalischen Arseniklösung und sodann mit einer Kupfersulfatlösung.
655845	Winter, A.G.	Zellulose wird mit Ammonchlorid gemischt und erhitzt = Feuersichermachen der Zellulose.
675826	Geisler, J. F.	Behandlung des Holzes mit Zink-Ammonsulfat und Ammonsulfat oder Ammon-Zinksulfat, Ammon-Magnesiumsulfat und Ammonsulfat.
691812	Rücker, K.	Zum Imprägnieren des Holzes dient eine Lösung von Magnesium-Ammoniumsulfat.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerikan. Patente		
694212	Sprague, J. B.	In das Holz werden Eisenstücke eingepreßt und dann eine oxydierende Flüssigkeit darauf zur Einwirkung gebracht.
705213	Daube, O.	Karbonisieren des Holzes.
716660	Blenio, G.	Gemisch von Alaun, Pottasche, flüssigem Glas, Kreide und Wasser = Mittel zum Feuersichermachen des Holzes.
728452	Ferrell, J. L.	Feuersichermachen des Holzes durch Imprägnieren mit Kochsalz und einem die Hygroskopizität des Letzteren aufhebenden Salz (Aluminiumsulfat).
729036	Blenio, G.	Ein Gemisch von flüssigem Glas, Borax und Wasser dient zum Feuersichermachen des Holzes.
746678	Cowles, G. C.	Behandlung des Holzes mit einer schwachen Alkalilösung.
756173	Lihme, J.P.	Behandeln des Holzes mit Zinkchlorid und Alkalisilikat.
761870	Baxter, A. W.	Man schmilzt Alkalikarbonat mit Kieselsäure, löst die Schmelze und setzt Ammonsulfat zu = feuersicher machender Lösung.
839551	Chapman, S. B.	Das grüne Holz wird mit Schwefelsäure behandelt.
898246	Marmetschke, E.	Das Holz wird mit einer Lösung von Schwermetallsalzen und einem Aluminiumsalz bei 60—98° C. behandelt.
899400	Howard, Ch.	Das getrocknete Holz wird mit einer Magnesiumsulfatlösung behandelt, dann erhitzt und schließlich mit einer heißen Bariumchloridlösung imprägniert.
921002	Roberts, J. L.	Holzgegenstände werden erhitzt, dann in eine Wasserglaslösung eingebracht und schließlich getrocknet.
Amer. P. Nr. 1001657	Long, J. M.	Gemisch von Kochsalz, Kalziumsulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, Eisensulfat und Wasser = Holzkonservierungsflüssigkeit.
1007877	Koenmann, K.	Behandeln des Holzes mit Ammonpolysulfid und dann mit Sauerstoff, worauf man bei hoher Temperatur trocknet.
Amerikan. Patente		
1015862	Watson, W. J.	Behandlung des Holzes mit einem mit der im Holz befindlichen Säure ein Azetat bildenden Eisensatz (Eisenkarbonat).
1016024 franz. P. Nr. 376798	Marmetschke, E.	Das zu konservierende Holz wird erst mit Zinkoxyd und Aluminiumsulfat bei 55° C. imprägniert und dann auf 70° erhitzt.
1022064	Curtis, Ch. H.	Mit Chlor behandelte Lösung aus einer Alkalikarbonat-Silikatschmelze wiederholt auf das Holz einwirken lassen.
1025628	Ilingworth, J. W.	Holz wird bei gewöhnlicher Temperatur gewässert, getrocknet, in Bretter geschnitten, in gesättigtes Kalkwasser eingebracht und dann mit trockenem Kalk überzogen.
Franzos. Patente		
319354	Flamache, M.	Behandlung des Holzes mit einem löslichen Bariumsalz.
335427	Wetter, J.	Gemisch von Wasserglaslösung und Ammonsulfat zum Feuersichermachen des Holzes verwendet.
342321	Boissi, A.	Behandeln d. Holzes mit Alkalisilikat.
352960	Salomon	Erhitzen des Holzes in einem mit Kieselsäure und Wasser absorbierenden Substanzen.
358736	The Fire-Resisting Corporation Ltd.	Lösung von Ammonphosphat und Borsäure = feuersichermachendes Mittel.
359493	A.-G. für mech. Holzbearbeitung A. M. Luther	Holz wird mit geschmolzenem Schwefel zusammengebracht.
369985	Herre, E.	Behandlung des Holzes mit einer Alkali- bezw. Erdalkalilösung.
424682 und Zusatz Nr. 14294	Sutter O. und P.	Dem Holz wird Arsenik einverleibt und ev. Kupfersulfat, Ammonsulfat und Aetznatron.
424949	Beaumartin, P. und G.	Das Holz wird erst mit Kupfersulfatlösung und dann mit Kalkwasser behandelt.
436589	Lindemans, H.	Man treibt die Luft aus dem Holz aus und imprägniert es dann mit einer Alkali- oder Erdalkalisulfidlösung.

(Fortsetzung folgt.)

Beiträge zur Kenntnis der Nitroseiden.

(Schwefelsäurehaltige Nitroseiden.)

Von Dr. Hermann Stadlinger in Chemnitz. (Schluß.)

(Mitteilung a. d. textilchemischen Abteilung d. öffentl. chemischen Laboratoriums Dr. Huggenberg und Dr. Stadlinger.)

Um zu zeigen, wie weit oft die Fabrikate ein und derselben Kunstseidefabrik in ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften variieren, gebe ich nachstehend die Resultate der ausführlichen Untersuchung[1]) von 7 Nitroseiden wieder.

Die Versuchsbedingungen waren die schon oben angeführten:

1. Prüfung der Seide im gegebenen Zustande,
2. Prüfung der Seide nach ½stündiger Erhitzung auf 120°,
3. Prüfung der Seide nach 1stündiger Erhitzung auf 135°.

Bei jeder Versuchsserie wurde

a) Festigkeit,

b) Azidität des heißbereiteten wässrigen Auszuges (ausgedrückt durch den Normalalkaliverbrauch für 100 g Seide),

c) Verhalten des wässrigen Auszuges zu Chlorbarium (mit ev. gewichtsanalytischer Bestimmung des ausgefällten $BaSO_4$),

d) Verhalten des salzsauren Auszuges der mit heißem Wasser ausgelaugten Seide zu Chlorbarium (Gesamt-SO_3-Bestg.),

festgestellt.

Wie die Tabelle erweist, schwanken die gefundenen Werte innerhalb weiter Grenzen. Bei Versuchsserie I sind durchweg sehr niedrige Aziditätszahlen zu beobachten. Der Gehalt an wasserlöslicher Schwefelsäure ist minimal. Beträchtlich dagegen erscheinen die Werte der gebundenen wasserunlöslichen Schwefelsäure, denn sie schwanken von 0,831—1,090% SO_3. Wie die Resul-

[1]) Herr stud. chem. Rudolf Bartels aus Hildesheim hat mich bei diesen Untersuchungen in dankenswerter Weise unterstützt. D. V.



Tabelle B.

Verhalten von 7 rohen Nitroseiden der gleichen Fabrik bei verschiedenen Temperaturen.

Bezeichnung der Seide	A	B	C	D	E	F	G
Versuchsserie I. (Seide im gegebenen Zustande)							
a) Festigkeit	115	132	125	143	144	135	126
b) Wässriger Auszug:							
Azidität in ccm Normallauge f. 100 g Seide	0,3 ccm	0,3 ccm	0,3 ccm	0,4 ccm	0,4 ccm	0,4 ccm	0,5 ccm
umgerechnet auf freie Schwefelsäure SO_3	0,012 %	0,012 %	0,012 %	0,016 %	0,016 %	0,016 %	0,020 %
Fällung mit Chlorbarium	minimal	wie A	wie A	wie A	wie A	wie A	wie A
c) Salzsaurer Auszug:							
Gebundene Schwefelsäure SO_3 (gewichtsanalytisch)	0,948 %	1,027 %	1,096 %	0,831 %	1,055 %	0,937 %	1,085 %
Versuchsserie II. (Halbstündige Erhitzung auf 120°)							
a) Festigkeit	nicht bestimmt	137	139	149	146	146	134
somit Zuwachs	„	4 %	11 %	4 %	1 %	8 %	6 %
b) Wässriger Auszug:							
Azidität (siehe unter I)	„	0,3 ccm	0,3 ccm	0,3 ccm	0,3 ccm	0,3 ccm	0,5 ccm
umgerechnet auf freie Schwefelsäure SO_3	„	0,012 %	0,012 %	0,012 %	0,012 %	0,012 %	0,020 %
Fällung mit Chlorbarium	„	minimal	wie B	wie B	wie B	wie B	wie B
Versuchsserie III. (1 stündige Erhitzung auf 135°).							
a) Festigkeit	morsch	morsch	morsch	morsch	morsch	morsch	morsch
somit Verlust	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
b) Wässriger Auszug:							
Azidität (siehe unter I)	2,7 ccm	7,5 ccm	12,0 ccm	9,0 ccm	1,7 ccm	2,1 ccm	27,8 ccm
umgerechnet auf freie Schwefelsäure SO_3	0,108 %	0,3 %	0,48 %	0,36 %	0,068 %	0,084 %	1,112 %
Durch Chlorbarium fällbare Schwefelsäure SO_3	0,363 %	0,678 %	1,038 %	0,833 %	0,256 %	0,333 %	1,214 %
somit sind von der Gesamtschwefelsäure (Serie I) durch das Erhitzen auf 135° wasserlöslich und fällbar geworden	ca. 38 %	ca. 66 %	ca. 95 %	ca. 100 %	ca. 24 %	ca. 35 %	ca. 100 %
Verhältnis d. a. d. Azidität berechneten SO_3 zu d. mit $BaCl_2$ fällbaren SO_3	1 : 3,4	1 : 2,3	1 : 2,2	1 : 2,3	1 : 3 8	1 : 3,9	1 : 1,1

tate von Versuchsserie III erkennen lassen, handelt es sich hierbei zum grossen Teil um Schwefelsäure-Zelluloseester.

Die in Versuchsserie II niedergelegten Resultate können, abgesehen vom Gesamtschwefelsäuregehalt, der natürlich unverändert hoch bleibt, als günstig bezeichnet werden. Vor allem ist zu beachten, daß die Aziditätswerte bei 120° keine Erhöhung erfahren haben. Auch der Gehalt an wasserlöslicher Schwefelsäure — ausgedrückt durch das Verhalten zu $BaCl_2$ — dürfte konstant niedrig geblieben sein. Bemerkenswert ist der Festigkeitszuwachs (1—11 %).

Ich würde solche Seiden im gegebenen Zustand ohne weiteres als „karbonisierecht" für das Luftspitzen-Trockenbeizverfahren bezeichnen.

Ein ganz anderes Bild gewähren die in Versuchsserie III niedergelegten Resultate. Die einstündige Erhitzung auf 135° hatte die verschiedenartigsten Veränderungen hervorgerufen. Alle Seiden waren völlig morsch geworden. Probe A erhielt hierbei gelbliche, Probe B und C gelbbraune, Probe D hellbraune, Probe E und F leicht gelbliche bis gelbe Färbung, während Probe G tief braunschwarz gefärbt wurde. Die Aziditätswerte schwanken zwischen 1,7—27,8 ccm Normalalkaliverbrauch. Es ergeben sich hierbei Umrechnungswerte auf freie Schwefelsäure SO_3 von 0,068—1,12 %. Solche beträchtliche Mengen an freier Mineralsäure müssen unter allen Umständen zu Zerstörung der Kunstseide führen, denn die wohl weniger empfindliche Baumwolle wird bereits bei Imprägnierung mit etwa 0,03 % SO_3 völlig morsch (Ristenpart). Diese freiwerdende Schwefelsäure kann nur von einer Spaltung der in kleineren oder größeren Mengen vorhandenen Schwefelsäureester herrühren. Im übrigen ist in allen 7 Kunstseiden über den erwähnten Betrag an freier Schwefelsäure hinaus im wässrigen Auszuge der erhitzten Nitroseiden ein beträchtliches Plus an wasserlöslicher gebundener Schwefelsäure nachweisbar, wie die in Versuchsserie III angegebenen Verhältniszahlen dartun. In welcher Bindungsform diese Schwefelsäure vorliegt, möchte ich vorerst nicht entscheiden. Von Interesse ist weiterhin der Umstand, daß vom Gesamtbetrag an Schwefelsäure (Serie I) in den einzelnen Seiden ganz verschiedenartige Prozentsätze an titrierbarer Schwefelsäure nach dem Erhitzen auf 135° abgespalten worden sind, denn im niedrigsten Falle wurden 24 %, im höchsten Falle 100 % an titrierbarer Schwefelsäure entbunden.

Die Notwendigkeit, den Gehalt der rohen Nitroseiden an abspaltbarer Schwefelsäure analytisch zu überwachen, bevor die Ware ihren Weg in die Oeffentlichkeit nimmt, dürfte somit außer Zweifel stehen!

II. Gebleichte Nitroseiden.

Ich habe im ersten Teile meiner Arbeit eingehend dargelegt, welchen Schwankungen unsere Nitroseiden in Bezug auf Gehalt an Schwefelsäurezelluloseestern unterworfen sind. Daß dieser Umstand nicht nur allein theoretisches, sondern auch bedeutsames praktisches Interesse beansprucht, beweisen die in jüngster Zeit von mir mehrfach beobachteten morschen Bleichseiden.

Es handelte sich hier durchweg um Ware von kalkigem, vielfach glanzlosem Aussehen und morschen[1]) Eigenschaften, so daß eine weitere Verwendung in der Textilindustrie ausgeschlossen war. Der wässrige Auszug ließ große Mengen von freier Schwefelsäure

[1]) Bei einer der drei Seiden war nur mehr die Festigkeit 56 zu finden.



erkennen, wie ich weiter unten zahlenmäßig begründen werde. Chlorjon war nur in minimalen Spuren[2]) nachweisbar, ein Zeichen, daß Reste der Absäuerungsbäder fehlten.

In allen von mir begutachteten Fällen war Nitroseide mit Wissen des Kunstseide-Spinners oder Händlers vom Bleicher zwecks Erzielung eines schöneren Weiß gebleicht worden. Die Textilindustrie bedarf solcher Kunstseiden, da die bläulichen oder grauen Töne der ungebleichten Nitroseiden für manche Verwendungsarten störend wirken.

Das Bleichverfahren weicht von dem in den Kunstseidefabriken üblichen insofern ab, als bei letzteren die Chlorkalkbleiche nur selten mehr zur Anwendung gelangt, während sie bei den Bleichereien unserer großen Textilbezirke noch vielfach benützt wird.

Die Nachteile einer unsachgemäßen Chlorkalkbleiche sind bekannt. Der Fachmann weiß, daß falsche Chlorbehandlung zur Oxyzellulosebildung führen kann. Aber diese Momente scheiden bei den sauren, kalkigen Bleichseiden, die ich hier beschreibe, aus, denn nicht die mangelnde Festigkeit allein, sondern gleichzeitig der Reichtum an freier Schwefelsäure hatte die Beanstandung der Seiden hervorgerufen! Im übrigen handelte es sich durchweg um Bleicher, die seit Jahren nach dem gleichen Verfahren gearbeitet hatten. Wäre letzteres im Prinzip verfehlt gewesen, so würden die Beanstandungen weit früher erfolgt sein.

Das Bleichverfahren beruht mit unwesentlichen Abweichungen im allgemeinen in folgenden Arbeitsgängen:

etwa 1/2 bis 1 stündige Behandlung in sehr verdünnten Chlorkalkbädern,
reichliche Spülung,
Absäuern mit etwa 0,05—0,5%iger dünner Salzsäure,
reichliche Spülung,
Trocknen.

Manche Bleicher behandeln die Seide vor dem Trocknen noch in sehr verdünnten wässrigen Lösungen von Textilölen (z. B. Türkonöl, Brillantöl usw.), welches Verfahren nur gutgeheißen werden kann.

Nach Lage der Verhältnisse konnte somit die eigentliche Ursache der Schäden nicht im angewandten Bleichverfahren liegen, denn sofort tauchte die Frage auf: Wie kommt die freie Schwefelsäure auf die Kunstseide, wenn nachweislich gut ausgewaschen und zum Absäuern nur sehr verdünnte Salzsäure verwendet worden war? Daß ich in letzterer Hinsicht genaue Nachforschungen angestellt hatte, ist wohl selbstverständlich. Ich unterließ es auch nicht, die verwendeten Rohmaterialien, insbesondere die rohe Salzsäure auf den Grad der technischen Verunreinigung mit Schwefelsäure zu prüfen.

Die Quelle des Uebels mußte demnach in der Natur der ungebleichten Kunstseide zu suchen sein.

Wie in den meisten Schadenfällen, so lagen auch hier authentische Restproben der rohen Seiden nicht mehr zur Untersuchung vor. Es blieb daher nur die indirekte Beweisführung übrig. Nach dieser mußten Verunreinigungen der Seide mit Zelluloseschwefelsäureestern als die Grundursache der Materialschäden angesprochen werden.

Die nachstehend beschriebenen Seiden waren von drei verschiedenen Bleichern gebleicht. Ueber die Herkunft der verwendeten Nitroseiden habe ich nur in einem Falle Näheres erfahren; bei den zwei anderen Fällen unterließ ich absichtlich dahingehende Nachforschungen.

[2]) Jedes Fabrikationswasser ergibt positive Reaktion auf Chlorjon!

Die Resultate der chemischen Prüfung waren:

Tabelle C. Schadhafte Bleichseiden.

Bezeichnung	„B“	„A“	„G“
I. Prüfung direkt.			
1. Festigkeit	morsch	morsch	ca. 56
2. Wässriger Auszug:			
Azidität in ccm Normallauge . entsprechend	16,2 ccm	11,0 ccm	11,0 ccm
freier Schwefelsäure SO_3	0,648 %	0,440 %	0,440 %
Mit Chlorbarium fällbare wasserlösliche Schwefelsäure SO_3 (frei und gebunden)	1,105 „	0,603 „	0,946 „
somit geb. wasserlösliche Schwefelsäure SO_3	0,457 „	0,163 „	0,506 „
3. Salzsaurer Auszug der zuvor mit heißem Wasser extrahierten Seide:			
wasserunlösliche, gebundene Schwefelsäure SO_3	0,336 „	1,537 „	0,080 „
somit 4. Gesamtschwefelsäure SO_3 (freie und gebundene, wasserlösliche und unlösliche)	**1,441 „**	**2,140 „** [1])	**1,026 „**
II. Prüfung nach 1-stündigem Erhitzen auf 135°.			
Festigkeit	morsch	morsch	Prufungen wurden nicht ausgeführt.
Acidität des wässrigen Auszuges in ccm Normallauge	61,5 ccm [2])	56,0 ccm [3])	
Mit Chlorbarium fällbare wasserlösliche Schwefelsäure SO_3	nicht bestimmt	1,570 % [3])	

Diese Aufstellung gibt interessante Einblicke über die Art der Verunreinigung mit Schwefelsäure.

Auffällig ist zunächst der hohe Reichtum an titrierbarer freier Schwefelsäure. Er schwankt von 0,440 bis 0,648 % SO_3. Solche Verunreinigungen müssen das Gefüge der Kunstseidefaser unter allen Umständen zerstören und zu blinder Ware führen.[4]) Wie bei den ungebleichten Nitroseiden zeigt sich auch hier durchweg ein Plus an wasserlöslicher gebundener Schwefelsäure über den Wert an titrierbarer freier Schwefelsäure hinaus. Wasserunlösliche, organisch gebundene Schwefelsäure ist namentlich bei Probe „A“ in ungewöhnlich hoher Menge zugegen. Der Betrag an Gesamtschwefelsäure hat bei dieser Seide den Wert 2,14 % erreicht, somit die doppelte Höhe wie bei Probe „G“. Erhitzung auf 135° bewirkte beträchtlichen Anstieg der Azidität des Wasserlöslichen (Proben „B“ und „A“). Beim Herausnehmen der erhitzten Proben aus dem verschlossenen Gefäße machte sich starker Geruch nach nitrosen Gasen bemerkbar. Offenbar bewirkte die freiwerdende Schwefelsäure gleichzeitig Abspaltung von Stickstoffsauerstoffverbindungen. Diese mögen zum Teil zur Erhöhung des Aziditätswertes beigetragen haben, denn rechnet man die Aziditätszahl 56,0 der erhitzten Probe „A“ auf freie Schwefelsäure SO_3 um, so ergeben sich 2,24 % SO_3, während gewichtsanalytisch im Wasserlöslichen nur 1,57 % SO_3 festzustellen waren.

Nach diesen Ergebnissen kann kein Zweifel darüber bestehen, daß alle drei Seiden stark mit Zelluloseschwefelsäureestern und deren Zersetzungsprodukten verunreinigt sind. Der Grad der fortgeschrittenen Zersetzung ist bei diesen Seiden sehr verschieden. So enthält Seide „G“ nur mehr wenig Ester, dagegen verhältnismäßig sehr viel freie und gebundene (lösliche) Schwefelsäure, während umgekehrt Probe „A“ noch ungewöhnlich viel Ester aufweist. Das Muster „B“ zeigt viel freie Schwefelsäure und Schwefelsäurezelluloseester.

[1]) Nach direktem alkalischen Veraschungsverfahren 2,03 % Gesamtschwefelsäure.
[2]) Seide direkt erhitzt.
[3]) Seide nach vorherigem Auslaugen mit Wasser erhitzt.
[4]) In einem Falle war die blinde Seide nach Auslaugung mit Wasser wieder glänzend geworden.

Nachdem einwandfrei festgestellt war, daß

1. Schwefelsäure zum Absäuern nicht verwendet und
2. gut ausgewaschen worden war (nur schwache Reaktion des wässerigen Seideauszuges mit Silbernitrat),

mußte die Ursache der Schäden auf die Qualität der Kunstseide, d. h. ihren übermäßigen Gehalt an Zelluloseschwefelsäureestern, zurückgeführt werden.

Ich habe die feste Ueberzeugung, daß die Schäden nicht zustande gekommen wären, wenn dem Bleicher eine esterarme oder esterfreie Kunstseide vorgelegen hätte. Zelluloseschwefelsäureester sind zweifellos sehr labile Verbindungen. Tritt ihre Spaltung noch während des Bleichens ein, so ist dies der günstigste Fall. Der Bleicher hat es indessen nicht in der Hand, diesen Zerfall des Esterkomplexes zu bewirken. So kann es vorkommen, daß die gebleichte, gut gespülte und getrocknete Seide tadellos und neutral die Bleicherei verläßt und doch den Keim der späteren Zerstörung infolge Gehaltes an ungespaltenen Estern in sich birgt. Es bedarf nur des Eintrittes der Autokatalyse und die verheerende Zersetzung nimmt ihren Anfang: Schwefelsäure wird frei, die Seide beginnt kalkig, blind und morsch zu werden. Nur so läßt sich eine Auflage von 0,44 bis 0,648 % freier Schwefelsäure auf einer Kunstseide bei stattgehabter tadelloser Spülung erklären.

Solche Zahlen mögen den Fernerstehenden vielleicht überraschen, sie sind aber durchaus begreiflich, denn es ist mir bei Abschluß dieser Arbeit gelungen, eine rohe Nitroseide zu finden, die einen Gehalt von 1,93 % Gesamtschwefelsäure, SO_3 aufgewiesen hatte. Diese Seide zeigte im nichterhitzten Zustande die verschwindend kleine Azidität entsprechend 0,2 ccm Normallauge, nach Erhitzung auf 135° die Azidität von 52 ccm! Dabei war Farbenumschlag in Tiefschwarz eingetreten.

* * *

Ziehen wir den Schluß aus diesen Beobachtungen, so ergibt sich die Lehre, daß unsere Kunstseidefabriken entweder esterfreie (-arme) Nitroseiden liefern oder künftig darauf verzichten müssen, daß ihre esterhaltigen Produkte gebleicht werden. Es wäre bedauerlich, wenn hier kein Ausgleich geschaffen werden könnte, denn der Bedarf an schöner Bleichware ist fortgesetzt im Zunehmen begriffen.

* * *

Die Schwefelsäurefrage ist aber auch dort wichtig, wo es sich um Herstellung von Nitroseiden für Färberei- und Stickereizwecke handelt. Möge es den vereinten Bemühungen von Wissenschaft und Praxis gelingen, die bestehenden Schwierigkeiten zu überwinden, um der Kunstseide immer größere Verwendungsgebiete zu erschließen!

Maschinen zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau.

Die Gewinnung des Kautschuks aus dem Milchsaft (vgl. Kunststoffe Jhrg. 1912 S. 109 usw.) setzt die Möglichkeit des Anzapfens der Pflanzen und das Vorhandensein verhältnismäßig erheblicher Saftmengen voraus. Diese Methode ist demgemäß nicht anwendbar, wenn es sich um dünne Pflanzenteile mehr holziger Natur handelt, denn das Anschneiden dieser Teile ergibt keinen nennenswerten Saftausfluß, wenn es überhaupt ausgeführt werden kann. Trotzdem enthalten derartige Pflanzenteile, z. B. Wurzeln, dünne Zweige, Rhizome, Rinde, Lianen usw. immerhin Kautschukmengen, welche bei dem Wert dieses Stoffes Beachtung verdienen. Die Versuche, diesen Kautschuk durch Extraktion zu gewinnen, haben, soweit bekannt, keinen Erfolg gehabt; sie mögen zum Teile schon daran gescheitert sein, daß die Anlagen den Stellen, wo die in Betracht kommenden Pflanzen vorkommen, zu folgen haben, da der Transport des Rohmaterials zur Verarbeitungsstelle selbst bei nicht sehr erheblichen Entfernungen eine nutzbringende Fabrikation verhindert, enthält es doch vielfach noch nicht 2% Kautschuk. Anders ist dies bei der mechanischen Gewinnung des Kautschuks. Diese erfolgt mittels maschineller Einrichtungen, die ohne erhebliche Schwierigkeiten von Ort zu Ort transportiert werden können, so daß das Rohmaterial an der Gewinnungsstelle verarbeitet werden kann. Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß zunächst die kautschukhaltigen Teile von den übrigen getrennt, sodann zerkleinert und zu Pulver zermahlen werden. Hierbei ballen sich die Kautschukteilchen zu kleinen Körpern zusammen, die von den Holzfasern durch Absieben, Schleudern, Schlemmen usw. abgeschieden werden können. Dementsprechend werden die Teile trocken oder unter Wassersusatz verarbeitet. Das Zusammenballen wird vielfach durch direkte oder indirekte Erhitzung des Materials unterstützt. Zum Trennen der kautschukhaltigen Teile von den völlig holzigen benutzt die Société Générale de Procédés d'Extraction du Caoutchouc (Franz. Pt. Nr. 345248) ein Schlagrad, das in einem Gehäuse umläuft und von den mittels Riffelwalzen zugeführten Pflanzenteilen die äußeren Schichten losreißt. Dieses Rad arbeitet mit einem unter Federwirkung stehenden Körper zusammen, der mit Zähnen besetzt ist. Eine Vorrichtung, welche dem gleichen Zweck dient, ist in Fig. 1 dargestellt. (A. C. Dessaint und F. E. Poquillon, Französ. Pt. Nr. 354684). Bei dieser ist besonderer Wert auf leichte Transportierbarkeit gelegt worden. Das Gestell besteht demgemäß aus leichten Stahlrohren, wie sie im Fahrradbau benutzt werden. Die Werkzeuge sind zwei rotierende kegelförmige Schneidwalzen 1, 2, zwischen denen die Pflanzenteile a hindurchgeführt werden. Die Walzen werden entweder mittels der Handkurbel 3 angetrieben, oder besser durch Pedale 4 an Kurbeln 5 der Welle 6, auf welche ein auf dem Sattel 7 sitzender Arbeiter tritt; er stützt sich hierbei auf eine Querstange 8. Auf der Welle 9 der Walze 1 sitzt zweckmäßig ein Schwungrad 10.

Die so erhaltenen Pflanzenteile werden mittels Mahlvorrichtungen fein gemahlen und nach einem Vorschlag von W. A. Lawrence (Brit. Pt. Nr. 21890 v. J. 1903)

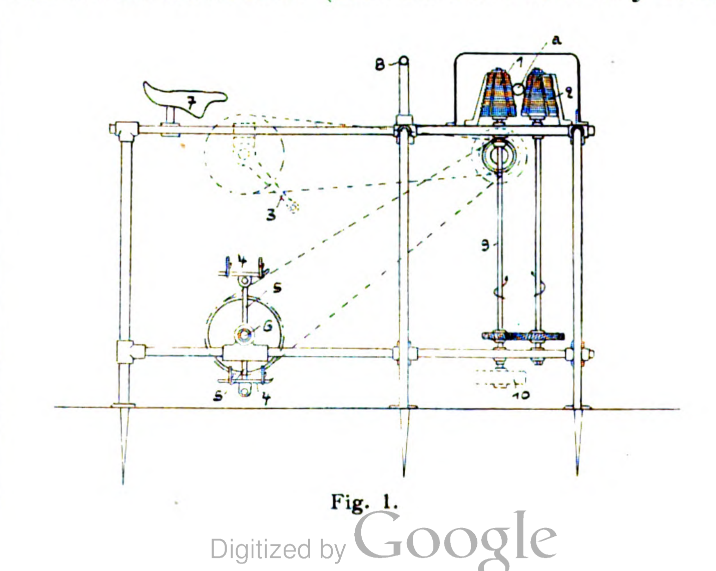


Fig. 1.

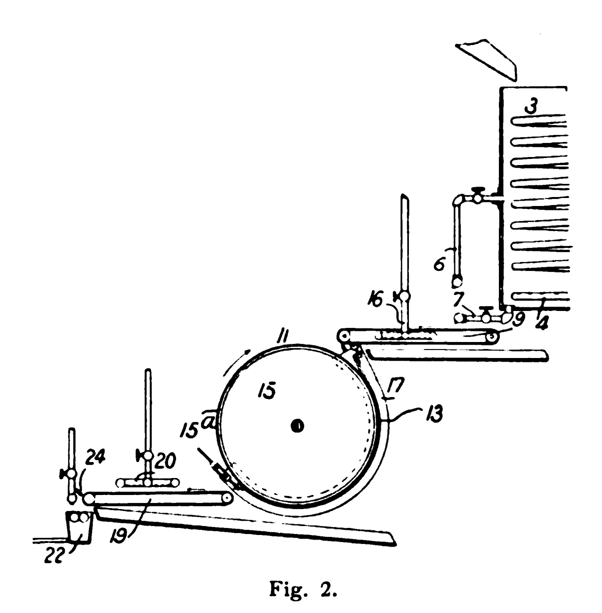


Fig. 2.

in einem Kessel 3 (Fig. 2) nach Zusatz von 20 l Wasser auf 1 kg Mahlgut etwa eine halbe Stunde gekocht. Hierzu sind Dampfschlangen im Kessel 3 vorgesehen, während aus Rohr 4 austretender Dampf den Kesselinhalt gut durchrührt. Die Mischung wird nunmehr durch Rohr 6 und 7 auf ein endloses Filtertuch 9 gelassen, auf dem die festen Bestandteile zurückbleiben, während das Wasser abfließt. Dieses Tuch befördert die Pflanzenteile auf eine große Holztrommel 15, die in der Pfeilrichtung umläuft und mit einem rauhen Kautschukmantel 15a überzogen ist. Ein Riemen 13 aus Kautschuk oder schwerem Kanevas umspannt die Trommel 15 auf einem Teil des Mantels und wird an beiden Seiten von den Führungen 17 begrenzt, welche an den Bodenflächen der Trommel angeordnet sind. Die Pflanzenteile werden zwischen Trommel 15 und Riemen 13 hindurchgezogen und hierbei derart gerieben, daß die durch das Kochen erweichten Kautschukteile sich zu wurmförmigen Gebilden zusammenballen, welche auf einem endlosen Drahtsieb 19 vom größten Teil der Holzfasern getrennt werden; hierzu dient eine Wasserbrause 20. Der durch einen Schaber 24 entfernte Kautschuk wird von den noch anhaftenden Faserresten durch ein Waschwalzwerk 22 befreit.

D. Levat und L. Guiguet (Französ. Pt. 373649) bedienen sich zur Bearbeitung der Pflanzenteile eines Kollerganges, dessen Läufer auf einer seitlich von geneigten Drahtsieben abgeschlossenen Bahn umlaufen. Hinter den Läufern sind Wasserbrausen vorgesehen, welche die Läufer von anhaftenden Kautschukteilen, die unter ihrem Gewicht sich vereinigen, befreien. Das Material wird solange behandelt, bis sämtliche Holzfasern entfernt und nur der Kautschuk zurückgeblieben ist.

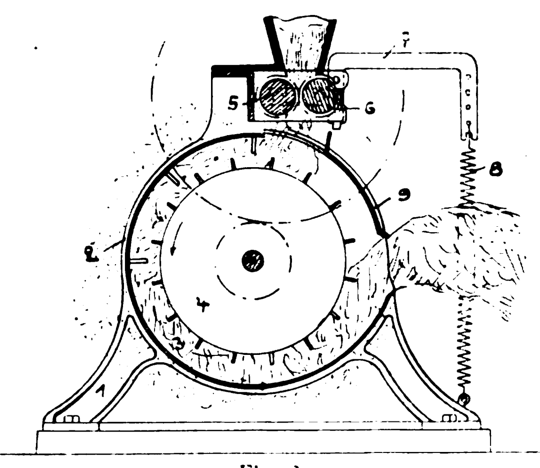


Fig. 3.

Eine Trennung ohne Anwendung von Wasser sucht G. A. Lefebvre durch die in Fig. 3 abgebildete Maschine (Französ. Pt. Nr. 355496) zu erhalten. Zwischen den seitlichen Maschinengestellen 1 ist ein Gehäuse 2 aus Drahtgewebe angeordnet, in dem eine mit Zähnen 3 besetzte Trommel 4 mit großer Geschwindigkeit umläuft. Die Pflanzenteile werden mittels Walzen 5 und 6 zerkleinert und in das Gehäuse 2 befördert, von denen Walze 6 durch einen unter der Wirkung der Feder 8 stehenden Hebel 7 gegen Walze 5 gepreßt wird. Bei der Rotation der Trommel 4 sollen die Holzteilchen durch die Maschen des Gewebes 2 nach außen geschleudert werden, während der Kautschuk unter einem verschiebbaren Blech 9 aus der Maschine austritt. Schiebt man das Blech 9 soweit nach oben, daß es die Einfüllöffnung im Gehäuse 2 verschließt, dann können die Walzen 5 und 6 als Waschwalze benutzt werden, die Trommel 4 wird hierbei natürlich stillgesetzt. Ebenfalls ohne Anwendung von Wasser arbeitet A. Villalba de la Corte (Amerikan. Pt. 814675) mit der Maschine

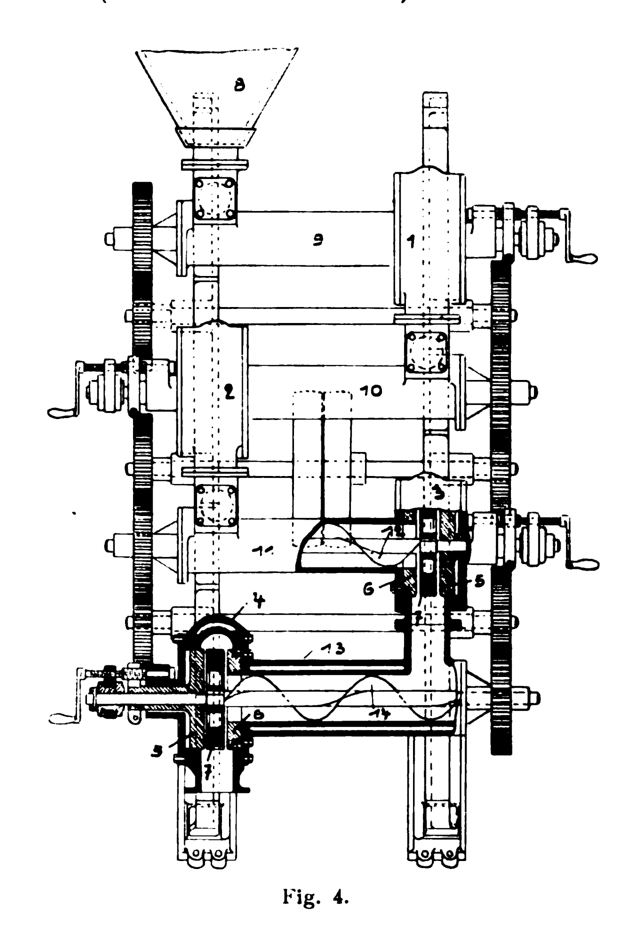


Fig. 4.

gemäß Fig. 4. Hier befinden sich in vier Gehäusen 1, 2, 3, 4 Scheibenmühlen, welche aus einem zwischen festen Scheiben 5 und 6 umlaufenden Läufer 7 bestehen. Das Mahlgut gelangt durch Trichter 8 in den Zylinder 9, welcher eine Schnecke enthält, die das Gut zur Mühle im Gehäuse 1 fördert. An diese schließt sich ein Zylinder 10 mit Förderschnecke an, der am Gehäuse 2 endet, es folgt Zylinder 11 mit Schnecke 12, auf Mühlengehäuse 3 Zylinder 13 mit Schnecke 14 und endlich die letzte Mühle 4. Die Arbeitsflächen der Mahlscheiben sind derart, daß das Gut in den aufeinander folgenden Mühlen stets feiner gemahlen wird. Während demgemäß die Holzteilchen als feines Pulver die Maschine verlassen, haften die Kautschukfasern aneinander und bilden größere Stücke, die leicht von dem Holzpulver getrennt werden können. Dies wird noch dadurch begünstigt, daß Zylinder 13 und Gehäuse 4 hohl ausgebildet sind und mit Dampf geheizt werden. Das Entfernen der letzten Holzreste vom Kautschuk erfolgt ebenfalls durch Waschen.

Die Société Nicolas & Cie. (Französ. Pt. Nr. 387 243) bedient sich bei der Naßbehandlung der Pflanzenteile einer Maschine, von der die Figur 5 einen Längsschnitt zeigt. Auf einer gemeinsamen Hohlwelle 1 sind drei Schnecken 2, 3, 4 drehbar befestigt, welche das in den Trichter 5 geworfene Material zu dem offenen Ende 6 des Gehäuses 7 befördern. An demjenigen Ende jeder Schnecke, nach welchem diese das Gut bewegt, ist im Gehäuse 7 je ein fester Messersatz 8 angeordnet, der mit einem rotierenden Messer 9 zusammenarbeitet. Das durch die Maschine bewegte Material soll durch diese Messer in kleine Teilchen zerschnitten und zermahlen werden. Aus den Oeffnungen 10 eines Rohres 11 fließt beständig Wasser in die Maschine und tritt am Boden des Gehäuses 7, der mit Löchern versehen ist, wieder aus. Hierbei soll es die Faserteilchen mit fortführen, während der oben schwimmende Kautschuk am Ende 6 des Gehäuses herausfällt. Zur Einstellung der Messersätze können diese und die Schnecken achsial verschoben werden, indem das Lager 12 gedreht und dadurch die eingeschraubte Gewindebüchse 13 verschoben wird. Die Maschine wird zweckmäßig in mehrere Teile zerlegt, die je eine Schnecke und einen Messersatz enthalten, damit der Transport der Maschine mittels Träger in entlegene Gegenden möglich ist. Eine besondere Ausführungsform der Maschine ist Gegenstand des französischen Zusatzpatentes 387 243/9548. (Schluß folgt.)

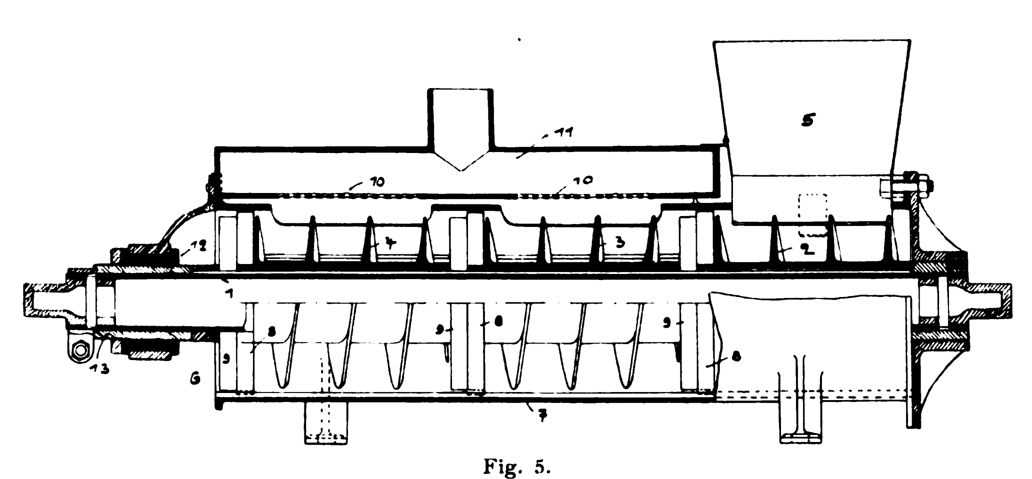


Fig. 5.

Referate.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie zu Washington. (4. bis 13. September 1912.) Nachstehend geben wir Referate der unsere Leser besonders interessierenden Vorträge.

G. B. Frankforter: Die Chemie der Stärke.

Die interessantesten Punkte der Chemie der Stärke sind zurzeit die Synthese und die Molekularstruktur dieses Körpers. Die Bildung der Stärke in den Pflanzen scheint nach den neuesten Forschungsergebnissen auf die Einwirkung des Lichtes auf Chlorophyll zurückzuführen zu sein. Zugunsten der Synthese aus Chlorophyll spricht der Umstand, daß die Stärke das erste Kohlehydrat ist, das sich während des Wachstums der Pflanze bildet. Das spätere Auftreten von Monosen und Biosen deutet darauf hin, daß diese sich aus der Stärke bildeten, wahrscheinlich durch Hydrolyse. Eine zweite Theorie der Stärkebildung in den Pflanzen nimmt als Ursprung die Kohlehydrate oder Zuckerarten an. Nach dieser Ansicht schreitet die Bildung des Stärkemoleküls von einfachen zu komplizierteren Zuckerarten fort und es entstehen dann durch Polymerisation oder Kondensation oder durch beide diese Vorgänge Stärke und Zellulose. Vom rein chemischen Standpunkt erscheint die Synthese plausibler, trotzdem sprechen die Untersuchungsergebnisse für die Chlorophylltheorie. Ueber die Größe des Stärkemoleküls oder seine chemische Konstitution ist noch sehr wenig bekannt. Die der Stärke gewöhnlich zugeschriebene Formel $(C_6H_{10}O_5)_6$ steht nicht ganz fest; nicht weniger als 6 verschiedene Formeln sind aufgestellt worden, von diesen besitzt aber die eben gegebene die größte Wahrscheinlichkeit. Ueber die molekulare Konstitution der Stärke bestehen zwei Hauptansichten. Nach der ersten ist das Molekül als ein Ringgebilde anzusehen, für diese Ansicht sprechen viele Versuche, besonders die Arbeiten von Croß und Bevan. Nach der zweiten oder Kondensationstheorie wird angenommen, daß sich das Stärkemolekül durch fortgesetztze Kondensation von Zukerarten bildet, nach Art der Bildung von Rohr- und Malzzucker aus Formaldehyd und seinen Kondensationsprodukten, den Hexosen, wie dies Emil Fischer annimmt. Aus der Konstitution der Dextrose und ihrer Beziehung zu Maltose und Rohrzucker sprechen viele Gründe für die Annahme, daß die Stärke aus Mono- oder Disachariden oder aus beiden sich bildet. Zurzeit läßt sich aus den bisherigen Versuchen keine bestimmte Strukturformel für die Stärke aufstellen, wenn auch vieles für die Ringtheorie spricht.

Howard F. Weiß: Versuche zur Bestimmung des Handelswertes von Holzimprägnierungsmitteln.

Es wurden Versuche unternommen zur Bestimmung der Wirksamkeit der verschiedenen Holzimprägnierungsmittel, der Dauer der Wirkung nach der Injektion, der Einwirkung auf Brennbarkeit und Haltbarkeit des Holzes, der Einwirkung auf Farbe und Metall. Hierbei führten die Untersuchungen zu folgenden Schlußfolgerungen: Die Tiefe, bis zu welcher Oele eindringen, hängt von der Viskosität derselben ab und zwar ist sie verkehrt proportional der Viskosität Da nun letztere von der Temperatur stark beeinflußt wird und die Diffusion des Imprägnierungsmittels im Holz für die Behandlung von größter Bedeutung ist, so wird man die besten Resultate erzielen, wenn man Holz und Imprägnierungsmittel auf die entsprechenden Temperaturen erhitzt. Wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des Holzes sollte dieser Vorgang nicht zu rasch durchgeführt werden. Mit wasserlöslichen Salzen sind die Vorsichtsmaßregeln nicht nötig; Bei Teerkreosot scheinen die beständigsten Anteile die wenigst giftigen zu sein. Man sucht daher jetzt in der Praxis die flüchtigeren Bestandteile durch Beimischung der beständigeren Fraktionen im behandelten Holze zurückzuerhalten. Wenn die angegebenen Werte richtig sind, so wird in der Praxis das Holz mit 2½ mal so viel Zinkchlorid und 50 mal so viel Teerkreosot behandelt, als zur Verhütung des Faulens nötig wäre. Es könnten ökonomischere Resultate erzielt werden — besonders wenn das Verfaulen von mechanischen Zerstörungen begleitet ist, wenn das Imprägnierungsmittel sorgfältiger im Holze verteilt wurde, anstatt die äußeren Fasern zu sättigen und zu versuchen, die flüchtigen Bestandteile durch Zusatz nichtflüchtiger Konstituenten zurückzuerhalten. Im allgemeinen bestimmt der Flammpunkt des Oeles die Unentzündlichkeit des mit ihm behandelten Holzes. Von größerer Bedeutung ist jedoch die Zeitdauer, die das behandelte Holz trocknete; langes Trocknen setzt die Entzündungstemperatur stark hinauf. Holz, das mit wasserlöslichen Salzen behandelt wurde, ließ sich in der Regel weniger schwer verbrennen als unbehandeltes Holz, nichtsdestoweniger wurde das mit diesen Mitteln behandelte Holz langsam brennbar und auslöschbar.

Lothar E. Weber: Die Wirkung der Harze auf die Vulkanisation des Gummis.

Es ist von den Praktikern schon lange erkannt, daß die im Rohkautschuk natürlich vorkommenden Harze beim Vulkanisationsprozeß eine sehr wichtige Rolle spielen. Dies ist besonders der Fall bei einigen minderwertigeren Kautschukarten, welche einen hohen Harzgehalt besitzen und nicht befriedigend vulkanisiert werden können. Man kann jedoch dies nicht gänzlich der durch die Harze auf den Vulkanisationsprozeß ausgeübten verzögernden Wirkung zuschreiben. Es ist bekannt, daß die Harze selbst sich mit Schwefel verbinden können und dadurch die für die Vulkanisation des Gummis verfügbare Schwefelmenge verringern, aber es sei daran erinnert, daß diese minderwertigeren Kautschukarten (mit etwa 20% Harz) Harze enthalten, welche durch ihre Natur eine lösende Wirkung auf den Gummi ansüben, besonders bei den hohen Temperaturen der Vulkanisation. Wenn diese lösende Wirkung nicht bestünde, dann wäre es möglich, durch Zusetzen einer Schwefelmenge, welche größer ist als diejenige, die zur Absättigung der Harze notwendig ist, die Kautschukvulkanisation zu bewirken. In einigen Fällen ist es möglich, durch zweckmäßige Extraktion die Harze zu entfernen und so Gummi zu erhalten, der sich in befriedigender Weise vulkanisieren läßt. Es scheint, daß die so erzielte Besserung des Gummis infolge der Harzentfernung nicht nur zurückzuführen ist auf die Ausschaltung der verzögernden Wirkung der Harze für die Vulkanisation, sondern auch die Auschaltung ihres Lösungsvermögens für den Gummi. Bei hochwertigeren Gummiarten spielt das Lösungsvermögen dieser Harze eine viel geringere Rolle und die Vulkanisationsunregelmäßigkeiten infolge schwankenden Harzgehaltes sind gewöhnlich auf die durch die

Harze beim Vulkanisationsvorgang ausgeübte chemische Reaktion zurückzuführen und nicht auf ihre physikalische Wirkung als Lösungsmittel. Im allgemeinen kann man sagen, daß je geringer der Harzgehalt eines Rohkautschuks ist, desto besser seine physikalischen Eigenschaften vor und nach der Vulkanisation sind. Es besteht zweifellos eine Beziehung zwischen der Harzmenge im Latex und der Fähigkeit, bis zu welchem Grade dieser Latex sich polymerisiert. Es erscheint wahrscheinlich, daß der Polymerisationsgrad des Rohkautschuks seine physikalischen Eigenschaften bestimmt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der hohe Harzgehalt eine Begleiterscheinung der Minderwertigkeit des Kautschukes, aber nicht die direkte Ursache dieser Minderwertigkeit ist, das heißt in anderen Worten, daß er Wirkung und nicht Ursache ist. Aber gleichgültig, ob der hohe Harzgehalt die Ursache oder die Folge eines minderwertigen Kautschuks ist, so streben alle Kautschukhersteller danach, Kautschuk mit dem möglichst niedrigsten Harzgehalt zu erhalten. Es scheint daher von Interesse, die Vulkanisierungseigenschaften eines hochwertigen Kautschuks zu bestimmen, aus welchem der Harzgehalt entfernt wurde, und dann die desselben Kautschuks mit der doppelten Menge des Harzes und dann dies zu vergleichen mit dem normalen Gummi. Man könnte so zeigen, ob die Harze den Vulkanisationsprozeß beeinflussen und ob eine gesteigerte Harzmenge nach der Vulkanisation die Eigenschaften des Gummis in schädlicher Weise ändert. Es wurden nun Versuche mit ½ Pfund von Ceylon-Kautschuk durchgeführt, er wurde zerschnitten und im Laboratorium 15 Stunden lang mit Azeton extrahiert; nach dieser Zeit enthielt der extrahierte Kautschuk noch 0.3% Harz. Dieser Gummi wurde in einer luftdicht verschlossenen Flasche aufbewahrt, um jede Oxydation zu vermeiden. Dieser extrahierte Gummi konnte nur mit großer Schwierigkeit zermahlen werden, es ist dies zweifellos darauf zurückzuführen, daß der Gummi nach der Extraktion einen sehr hohen Erweichungspunkt besaß. Die Harze in diesem Ceylon-Kautschuk besitzen einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und beeinflussen so das Weichwerden des Gummis, selbst in einer Menge von nur 3,6%. Nach dem Zerkleinern wurde dieser Gummi in einer folgenden Mischung verwendet: 50% Kautschuk, 6,2% Bleiglätte, 3,1% Schwefel und 40,7% Kreide. Dann wurde eine gleiche Mischung zusammengestellt, nur hierzu **nicht** extrahierter Gummi verwendet, endlich eine dritte Mischung, bei welcher dem Gummi das vorhin extrahierte Harz zugesetzt wurde. Man erhielt also drei Mischungen, die bezüglich des Mineral- und Schwefelgehaltes gleich waren. Der einzige Unterschied bestand darin, daß die Verbindung A praktisch so gut wie kein Harz enthielt, die Mischung B die normale Menge und C die doppelte Menge Harz. Diese Mischungen wurden nun auf 0,05 Zoll kalandert und dann in Stücke von 3 Zoll Länge geschnitten. Die Vulkanisation wurde in einem gewöhnlichen Laboratoriumsautoklaven durchgeführt, die Gummistreifen wurden in Wasser eingetaucht. Die Vulkanisationstemperaturen betrugen 120, 130 und 140° C., die Vulkanisationsdauer bei jeder Temperatur 10, 20, 25, 30 und 40 Minuten. Nach jeder Zeitperiode wurde der Autoklav geöffnet, ein Probestück entnommen und nach dem Schließen des Autoklaven die Erwärmung fortgesetzt. Gegen dieses Verfahren kann man zweifellos ein oder zwei Einwände erheben. 1. Ist es gewöhnlich nicht möglich, ein festes Produkt zu erhalten, wenn die Vulkanisation in Wasser durchgeführt wird. Ferner ist es durchaus nicht wünschenswert, den Vulkanisationsvorgang zu unterbrechen; da die erhaltenen Resultate aber nur zu Vergleichszwecken dienen sollen, so glaubt der Vortragende, daß die zwei erwähnten Nachteile nicht von großer Bedeutung sind. Die Festigkeit der Verbindung B und C nach verschiedener Vulkanisationsdauer bei den verschiedenen Temperaturen ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

	120° C.		130° C.		140° C.	
	Mischung B	Mischung C	Mischung B	Mischung C	Mischung B	Mischung C
10 Min.	60 ℔	200 ℔	680 ℔	320 ℔	420 ℔	333 ℔
20 „	140 „	245 „	720 „	430 „	640 „	500 „
25 „	360 „	355 „	890 „	550 „	710 „	800 „
30 „	400 „	400 „	720 „	670 „	400 „	670 „
40 „	400 „	455 „	520 „	800 „	400 „	670 „

Für die Mischung A konnte die Festigkeit nicht festgestellt werden, da sich die Mischung nicht vulkanisieren ließ. Trotz der 6% Bleiglätte und nach einstündigem Erhitzen auf 140° war die Festigkeit geringer als 20 ℔. Vergleicht man nun die bei B und C erhaltenen Werte, so sieht man, daß in beiden Fällen im großen und ganzen die Maximalfestigkeiten identisch sind, nur beim Erhitzen auf 130° zeigt B höhere Werte. Es zeigt sich ferner, daß die Gegenwart einer erhöhten Harzmenge die Vulkanisation zu verstärken scheint. Die Temperatur von 140° ist augenscheinlich für die Vulkanisation der Mischung B zu hoch, da diese die größte Festigkeit nach der Erwärmung bei 130° zeigt. Die Mischung C zeigt gleichfalls die maximalste Festigkeit nach der Erwärmung auf 130°, gibt aber noch bei 140° gute Resultate Es wäre zwar verfrüht, aus den bei diesen drei Mischungen erhaltenen Resultaten Schlüsse auf die Wirkung der zugesetzten Harzmenge zu ziehen, es ist jedoch klar, daß die Harze bei der Vulkanisation eine Rolle spielen und zwar nicht nur als Katalysatoren wirken. Die Mischung mit dem extrahierten Kautschuk, welche nicht vulkanisiert werden konnte, enthielt noch 0,3% Harz, welche Menge mehr als ausreichend wäre, um katalytisch zu wirken. Man kann ferner sagen, daß die oftmals beobachtete Minderwertigkeit von Kautschuk, welcher mehr als normale Harzmenge enthält, nicht zurückzuführen ist auf eine von diesem Harz ausgeübte Wirkung, sondern auf die schlechteren physikalischen Eigenschaften des Kautschuks, welche den hohen Harzgehalt unter natürlichen Bedingungen begleiten. Der hohe Harzgehalt ist nicht Ursache der minderwertigeren Eigenschaften, er begleitet diese nur.

B. Setlik und J. Zofka: Analyse und Untersuchung von Kautschukstoffen.

Gummistoffe untersucht man gewöhnlich, um die zur Imprägnierung des Stoffes verwendete Masse der Zusammensetzung nach festzustellen, um zu ermitteln, ob sie Kautschuk oder Faktis enthält, und um die Qualität und Quantität des Gummiüberzuges zu ermitteln. Es wird nun eine Methode angegeben, nach welcher man die Qualität von Gummistoffen bestimmen kann, hauptsächlich von solchen, die in den Krankenhäusern und für Bekleidungszwecke verwendet werden. Es handelt sich hierbei, duch Analyse und mechanische Untersuchung die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Stoffe zu ermitteln und in technisch und praktisch einfacher Weise die gummierten Stoffe beurteilen zu können. Die Vortragenden haben innerhalb 3 Jahren etwa 500 Proben verschiedener Qualität und aus verschiedenen Fabriken untersucht und hierbei gefunden, daß man die gummierten Stoffe nach ihrer Qualität, Zusammensetzung und ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in verschiedene Gruppen einstellen kann.

Zur Untersuchung der Stoffe verfährt man wie folgt: Man untersucht den Stoff zunächst empirisch, ermittelt seine Widerstandsfähigkeit durch Kratzen mit dem Nagel und Reiben zwischen den Händen. Nach dem Glätten bobachtet man die Brücke und ob der Gummiüberzug sich abgelöst hat oder sich Löcher gebildet haben. Dann nimmt man ein genügend großes Stoffstück, formt daraus einen Sack, den man mit Wasser füllt und tut dann das gleiche mit dem zwischen den Händen geriebenen Stoffstück, läßt dies zwei bis drei Tage stehen und vergleicht die Undurchlässigkeit. Ein guter Gummistoff soll vollständig undurchlässig sein. Dann unterwirft man ein Stoffstück der Wirkung von 5%iger Essigsäure, ein anderes der von 5% Ammoniak und vergleicht nach zwei Tagen, ob Aenderungen eingetreten sind; auf diese Weise bestimmt man die Widerstandsfähigkeit des Stoffes gegen den Einfluß von Harn, Blut und Schweiß. Dann schneidet man ein Stoffstück von 1 Quadrat-Dezimeter aus, bestimmt das Gewicht mit einer Tangentialwage und berechnet das Metergewicht; dann bestimmt man die Dicke des Stoffs. Zweckmäßig bestimmt man dies an drei verschiedenen Stellen, da in der Regel die Dicke am Rand und in der Mitte verschieden ist, und nimmt dann den Mittelwert an.

Ein Stoffstück erhitzt man drei Stunden lang am Rückflußkühler mit etwa 100 ccm Chloroform, spült den Stoff mit Chloroform ab und sodann mit reinem Alkohol, spannt den Stoff auf eine polierte Glasplatte und kratzt die Rückseite mit einem Messer oder einem Spatel. Das Aussehen des mit Chloroform behandelten Stoffes gestattet schon einen Schluß auf die Eigenschaften der Kautschukschicht, auf die Tiefe, in die sie eingedrungen ist, auf die Art, in der sie haftet und auch annähernd auf ihre Zusammensetzung. Bildet der Ueberzug eine kompakte feste Schicht, die sich leicht ablöst und ganz oder in ganzen Stücken, so enthält sie mindestens 50% Kautschuck. Wenn wenig Kautschuk enthalten ist, der Stoff aber von der Masse gut durchdrungen ist, so kann er gute Dienste leisten und eine gute Ware darstellen. Die Zusammensetzung der Schicht wird, wie üblich bestimmt, nach der von Dr. C. O. Weber angegebenen Methode (The Chemistry of India Rubber, Seite 256).

Man extrahiert die Gummischicht aus dem Stoff, indem man zunächst Azeton anwendet, wodurch die Harze, die harzigen Oele, die Mineralöle, Wachs und ähnliche Verbindungen entfernt werden. Sodann behandelt man mit alkoholischer Kalilaugelösung, wodurch die verseifburen Oele verseift werden und auch Faktis extrahiert wird. Der Rest ist dann Kautschuck, Mineralstoff, Farben usw, welche qualitativ und quantitativ in der Asche des Stoffes bestimmt werden können.

Gummierter Stoff wird mehr oder weniger rasch aufgebläht, je nachdem er der Einwirkung von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausgesetzt wird. Harzhaltiger Stoff bläht sich rascher unter dem Einfluß von Schwefelkohlenstoff. Je mehr Mineralstoffe im Gummistoff enthalten sind, oder je mehr Faktis vorhanden ist, desto langsamer und schwächer quillt der Stoff. Die Kautschuckschicht ist auf beiden Seiten nicht gleich, sie ist auch verschieden zusammengesetzt, verhält sich verschieden und haftet auch nicht in gleicher Weise. Der von der Schicht befreite Stoff wird einen Augenblick mit Alkohol erwärmt und sodann mit Alkohol gewaschen, sodann kocht man ihn mit Wasser und bestimmt das Gewicht. Zum Schluss prüft man den Stoff im Schopper'schen Apparat auf seine Zerreißfestigkeit und Elastizität. Bezüglich der Aschenmenge ist es klar, daß der Stoff umso besser ist, je geringer der Aschegehalt. Auch die Qualität und die Art der Aschebestandteile ist von Einfluß. Einige Stoffe, wie Zinkoxyd, Magnesiumoxyd, Kalziumkarbonat sind im gewissen Masse günstig. Im großen und ganzen sind Stoffe mit 40% Ueberzug noch gut, wenn sie die Hälfte Faktis enthalten. Zum Schluß gibt der Vortragende die Analysenergebnisse und Resultate der physikalischen Untersuchung von Proben verschiedener Gattung an.

P. Bary: Anwendung der Osmose für die Entharzung und Regeneration von Kautschuk.

Kautschuk ist eine überaus empfindliche Substanz und fast alle chemischen Behandlungsmethoden haben einen schädliehen Einfluß, dies gilt besonders von den Alkalien, die bei der Regeneration des Kautschuks verwendet werden. Es erschien daher sehr interessant, eine ausschließlich physikalische Entvulkanisierungsmethode zu suchen, und eine solche wurde in der Anwendung der Osmose gefunden. Die Untersuchungen sind in den Debaugewerken in Paris zuerst im Laboratorium durchgeführt worden, und dann mit Erfolg im Betrieb angewendet worden. Bekanntlich besitzt Kautschuk die Eigenschaft in Gegenwart einer großen Anzahl von Flüssigkeiten, speziell Kohlenwasserstoffen zu quellen, d. h. diese Flüssigkeiten zu lösen oder zu absorbieren und zum fünf- bis sechsfachen seines Volumens anzunehmen. Ist die Affinität des Kautschuks zu dem von ihm gelösten Körper genügend groß, oder rührt man das so erhaltene Gel in einem Flüssigkeitsüberschuß oder erwärmt leicht, so zerfällt das Kautschukgel in sehr kleine Körnchen, die sich im Lösungsmittel verteilen, man erhält eine kolloidale Lösung. Diese Eigenschaft der kolloidalen Körper, Flüssigkeiten zu absorbieren oder zu lösen, ist die Ursache der osmotischen Erscheinungen; alle osmotischen Membranen bestehen aus kolloidalen Substanzen, z. B. Kupferferrocyanür, Gelatine, Kollodium, Kautschuk etc. Der Vortragende verweist auf die von Nernst gegebene Erklärung der Osmose, welche er vergleicht mit der Erscheinung, die auftritt, wenn man durch ein stark angefeuchtetes Stoffstück einen allseitig geschlossenen Raum in zwei Teile teilt. In dem einen Teil befindet sich mit Luft gemengtes Ammoniak, im andern reine Luft. Die Löslichkeit des Ammoniaks im Wasser und die fast vollständige Unlöslichkeit in Luft verleiht dem feuchten Stoff eine einer semipermeablen Wand vergleichbare Funktion, sie gestattet es, den gleichen Ammoniakdruck zu erreichen, aber der Unterschied im Luftdruck zu beiden Seiten der Membran bleibt bestehen. Betrachtet man den Mechanismus der Osmose unter diesem einfachen Gesichtspunkt, so kann es nicht verwundern, daß alle Körper sich diesem Bild einreihen lassen, wenn sie in der verwendeten Flüssigkeit löslich sind und gleichzeitig auch löslich in der als Membrane dienenden Substanz. Man könnte also auch mit einer vulkanisierten Kautschukmembran ein osmotisches System herstellen und dieses verwenden, um in Kohlenwasserstofflösung den Schwefel und die Harze, die im Kautschuk löslich sind, von den übrigen, nichtlöslichen Substanzen zu trennen. Auf der Anwendung dieser osmotischen Erscheinungen beruht das Verfahren. Verwendet man als Membran eine mit Schwefelchlorür vulkanisierte Kautschukschicht, so kann man beobachten, daß eine Lösung von Schwefel in Benzol oder Xylol vollständig durch Osmose vom Schwefel befreit werden kann, wenn man auf der andern Seite der Membran reines Benzol oder reines Xylol bringt. Einige in Benzol gelöste Harze reagieren in gleicher Weise. Man kann feststellen, daß Kautschuk permeabel ist für Körper, die gelöst sind in einem Lösungsmittel, welches den Kautschuk zum Quellen bringt. Andererseits weiß man, daß, wenn man eine kolloidale Lösung zu filtrieren versucht, die suspendierten Teilchen, welche nicht durch das Filter gehen können, dieses verschlämmen und die Filtration fast vollständig aufhört. Das mit der kolloidalen Substanz verschlämmte Filter bildet eine osmotische Membran, die mit Erfolg zur Trennung gewisser mit der kolloidalen Substanz gelöster Körper verwendet werden kann. Nimmt man ein poröses Gefäß, und bringt hinein eine Lösung von Azetylzellulose in Tetrachloräthan und hat man außerhalb des Gefäßes reines Tetrachloräthan, so bemerkt man nichts; fügt man aber zur Lösung einen Körper hinzu, der sowohl in Azetylzellulose löslich ist als auch diese zu lösen vermag, wie z. B. Hexachloräthan, so sieht man, daß der letztgenannte Körper durch das poröse Gefäß hindurchgeht. Bringt man in ein poröses Gefäß eine benzolische Lösung von Kautschuk, welcher Schwefel und Harze enthält, und taucht dieses Gefäß in reines Benzol, so gehen Schwefel und Harze durch das poröse Gefäß und werden auf diese Weise vom Kautschuk getrennt. Die verwendete poröse Substanz muß jedoch ein genügend feines Korn besitzen, um die Mizellen zurückzuhalten. Diese Eigenschaft erfüllen viele gewöhnliche Porzellane, auch Filtrierpapier, poröse Erden usw. Unter den verschiedenen porösen Substanzen wird diejenige die beste sein, welche am porösesten ist, da sie den raschesten Ausgleich gestattet. Es handelt sich in unserem Fall natürlich nicht um eine Filtration und es genügt daher, wenn ein osmotischer Druck besteht, ohne Niveaudifferenzen. An Hand einer Abbildung wird nun die verwendete Apparatur besprochen, die überaus einfach die sofortige Entharzung natürlicher Gummiarten gestattet. Die Geschwindigkeit ist natürlich proportional der Permeabilität der porösen Membran und wird umso größer sein, je größer die Oberfläche derselben und geringer ihre Dicke ist. Ein anderer wichtiger Faktor ist die Viskosität des reinen Lösungsmittels und der kolloidalen Lösung. Man kann durch Osmose gewisse natürliche Kautschukarten von Harz befreien und auf diese Weise die Anwendung von Azeton und Alkohol vermeiden, die für die Industrie sehr kostspielig ist. Bisher hat man in der Praxis die Harze mit Azeton oder Alkohol extrahiert; dieses Verfahren ist zeitraubend und hat außerdem den Nachteil, daß man die Lösungsmittel in der Hitze anwenden muß. Die Koagulierung der Lösungen mit Azeton oder Alkohol geht zwar schnell vor sich, aber wegen der geringen Löslichkeit der Harze in Alkohol oder Azeton muß man große Mengen der Lösungsmittel anwenden. Diese Nachteile werden bei dem osmotischen Verfahren vermieden; die interessanteste Anwendung der Osmose ist die zur Behandlung von vulkanisiertem Kautschuk und seiner Regeneration. Vulkanisierter Kautschuk enthält immer einen Ueberschuß an freiem Schwefel. Dieser freie Schwefel ist notwendig, um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten und es ist klar, daß durch Auflösen eines Teils dieses Schwefels in der Kälte sich das System im instabilen Gleichgewicht befinden wird; bringt man die Probe weder auf Vulkanisationstemperatur, so muß wieder ein Teil des Polyprenschwefels dissoziieren. Es ist dies auch durch das Experiment bestätigt. Bei einer Probe enthielt der vulkanisierte Kautschuk 11,04 % Gesamtschwefel und 8,45 % freien Schwefel. Die Schwefelbestimmung wurde als Bariumsulfat durchgeführt. 0,9455 g Kautschuk wurde mit Azeton durch sieben Stunden extrahiert, der gesamte freie Schwefel wurde entfernt. Der verbleibende Kautschuk wurde acht Stunden lang im Rohr auf 145° erhalten, um Oxydation zu vermeiden in einer Kohlensäureatmosphäre, hierauf wird wieder durch Azeton Schwefel entzogen (0,00164), der Rückstand wieder acht Stunden lang im Rohr erhitzt und so fort. Wenn das Gleichgewicht der Reaktion ausschließlich durch den osmotischen Druck des Schwefels bewirkt wird, muß man eine stärkere Dissoziation erhalten, wenn man den vulkanisierten Kautschuk in der Hitze mit den Lösungsmitteln behandelt. Das Experiment bestätigte diese Schlußfolgerung. Durch die Lösung des vulkanisierten Kautschuks in der Hitze wird der Polyprenschwefel zum Teil zerstört bis zu einem durch den osmotischen Druck des Schwefels bestimmten Grenzwert. Durch Verminderung des osmotischen Druckes kann man die Entschweflung des Gummis beeinflussen. Die kontinuierliche Erniedrigung des Schwefeldruckes in der Lösung kann nun leicht durch Osmose bewirkt werden. Die hierzu verwendete Apparatur wird an Hand einer Abbildung beschrieben. Mann kann auf diese Weise den Schwefel aus dem Gummi entfernen.

J. G. Fol: Die Beziehung zwischen der Harzmenge und der Viskosität der Gummilösungen.

Bei der Herstellung von Kautschuklösungen von Castilloa fand der Vortragende, daß der Viskositätsgrad der Lösung uns annähernd über die in den verschiedenen Proben enthaltene Harzmenge orientiert. Niedrige Viskosität deutete in der Regel auf einen hohen Harzgehalt, dies wurde durch die nachträgliche Analyse stets bestätigt. Diese Beziehung zwischen Viskosität der Lösung und Harzgehalt kann auf folgende Weise erklärt werden: 1. Die Harze verringern die Viskosität des Gummis, 2. die Gummimoleküle selbst zeigen eine geringere Viskosität, wenn der Kautschuk viel Harzstoffe enthält. Um genauere Angaben über die Beziehung zwischen Viskosität und Harzgehalt zu erhalten, untersuchte der Vortragende 13 Proben von Castilloa-Kautschuk. Die Harzmenge wurde bestimmt durch 10stündige Extraktion mit Azeton im Soxhlet-Apparat; die Viskosität des Kautschuks wurde in Lösungen verschiedener Konzentrationen, 0,25, 0,5 und 1%, bestimmt mit dem Ostwaldschen Viskometer; als Vergleich diente die Abflußgeschwindigkeit des Lösungsmittels, reines Benzol; die Messungen wurden bei 20° C. ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Probe Nr.	Harz %	Relative Viskosität der Lösungen		
		0,25 %	0,50 %	1 %
1	37,0	2,4	3,5	11,8
2	33,4	2,4	5,0	17,5
3	33,3	2,6	6,3	20,8
4	27,3	2,0	4,0	9,2
5	26,1	3,4	8,7	33,0
6	24,7	2,4	4,1	12,5
7	24,7	3,0	7,0	30,3
8	23,7	3.1	7,8	30,6
9	23,1	3,5	9,0	36,4
10	22,4	3,1	7,5	25,5
11	21,3	3,4	8,7	38,9
12	21,0	3,5	7,6	30,6
13	18,9	3,5	8,3	36,5

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß ein hoher Harzgehalt in der Regel eine niedrige Viskosität der Lösung zur Folge hat. Die Viskosität hängt jedoch nicht nur von der Harzmenge ab, wie aus den Zahlen der Proben 6 und 7 ersichtlich ist, welche beim gleichen Harzgehalt große Unterschiede in der Viskosität zeigen. Dies wird bestätigt durch die Tatsache, daß in einigen Fällen eine Kautschuklösung mit höherem Harzgehalt auch eine merklich höhere Viskosität zeigt, vergleiche Proben Nummer 3 und 4, sowie 5 und 10. Um experimentell die Wirkung der Harze zu zeigen, wurden Proben Nr. 1, 7 und 13 10 Stunden mit Azeton extrahiert. Nach der Extraktion wurde der vom Harz befreite Kautschuk gelöst und die Viskosität in üblicher Weise ermittelt. Bei der Extraktion des Kautschuks spielen zwei Faktoren mit, welche die Viskosität der Lösungen beeinflussen können, nämlich die Harzbeseitigung und der Einfluß des Erhitzens des Kautschuks mit heißem Azeton. Um möglichst vergleichbare Werte zu erhalten, wurde ein Teil des Kautschuks in ein Glasröhrchen gebracht, welches versiegelt wurde. Diese Röhren mit ihrem Inhalt wurden in den Extraktionsapparat gebracht, auf diese Weise war die Röhre 10 Stunden lang der Temperatur des Azetons ausgesetzt, ohne daß der Azeton mit dem Kautschuk in Berührung

kommen konnte. Nach 10stündigem Erhitzen wurde die Viskosität bestimmt. Die erhaltenen Werte sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Probe Nr.	Harz %	Relative Viskosität der Lösungen		
		0,25%	0,50%	1%
1	37,9	2,1	3,9	10,5
	0,0	2,8	6,6	35,0
7	24,7	2,6	6,0	20,7
	0,0	3,5	9,9	50,4
13	18,9	2,4	4,9-	18,0
	0,0	2,8	7,5	35,7

Die Zahlen zeigen an, daß die Gegenwart der Harze eine Abnahme der Viskosität der Lösungen bedingt. Vergleicht man die Zahlen in den beiden Tabellen, so bemerkt man, daß das Erwärmen des Kautschuks mit heißem Azeton ohne Harzbeseitigung bei den Proben Nr. 7 und 13 eine beträchtliche Abnahme der Viskosität zur Folge hatte, während Probe Nr. 1 kaum beeinflußt wurde. Es scheint, daß die Harzentfernung bei Castilloa-Kautschuk in einigen Fällen eine Zunahme, in anderen eine Abnahme der Viskosität der ursprünglichen Probe bewirkt. Eine Zunahme zeigt sich bei Proben Nr. 1 und 7, eine geringe Abnahme bei 13. Nehmen wir an, daß der Viskositätsgrad uns Hinweise auf die Festigkeit und Vulkanisierbarkeit des Kautschuks gibt, so können wir schließen, daß in einigen Fällen die Qualität des Castilloa-Kautschuks durch die Entharzung verbessert wird, während in anderen Fällen diese Behandlung keinen Vorteil bietet, ja sogar in Folge des Erwärmens des Kautschuks mit dem Lösungsmittel einen ungünstigen Einfluß ausübt.

L. Clement und C. Rivière: Ueber Zelluloseazetat.

Die Industrie des Zelluloseazetats ist noch ganz neu und obwohl viele Techniker der Zelluloidindustrie eingesehen haben, daß die mit Zelluloseazetat erhaltenen Produkte ebenso schön sind wie die aus der reinsten Nitrozellulose hergestellten, hat selbst der Vorteil der Unentflammbarkeit die Zellulosefabriken noch nicht dazu bringen können, ausschließlich mit dem neuen Zelluloseester zu arbeiten. Der Preis des Rohstoffes spielt hier eine bedeutende Rolle. Die Gestehungskosten des Zelluloseazetats sind zweimal so groß als die der Nitrozellulose; die aus dem Zelluloseazetat hergeleiteten Produkte können daher unmöglich zu demselben Preise verkauft werden wie dienigen, deren Ausgangsprodukt Nitrozellulose ist. Rechnet man aber zu den Herstellungskosten des Rohstoffs die Arbeitskosten für die Herstellung von Kämmen und anderen Gegenständen, so ist der Gesamtpreis des Gegenstands aus Zelluloseazetats nur etwa 10% höher als der eines gleichen aus Zelluloid. Die Erhöhung des Verkaufspreises der Zelluloidgegenstände schränkt deren Verkauf nicht ein und der von der Natur und den Eigenschaften des Gegenstandes in genaue Kenntnis gesetzte Konsument wird keineswegs vor dem neuen Preis zurückschrecken. Das Zelluloseazetat war allerdings lange nicht das, was es heute ist und selbst heute muß man genau unterscheiden zwischen den einzelnen Produkten. Die Produktion an Zelluloseazetat in Europa ist im Jahr 1911 auf etwa 100000 kg. gestiegen, diese Menge wird ausschließlich von Deutschland geliefert. Die großen mit der Herstellung sich befassenden Werke sind Bayer-Elberfeld, Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin und Verein für chemische Industrie, Mombach. Man hat viele Methoden für die Herstellung der Azetylzellulose vorgeschlagen, von denen eine in großen Zügen beschrieben werden soll. Die Herstellung weicht nur wenig von der üblichen der Nitrozellulose ab und ist in einer großen Anzahl von Betrieben, besonders in Frankreich erprobt. Die plastische Masse besteht aus dem Zelluloseazetat und dem die Masse plastisch machenden festen Lösungsmittel. Die innige Vereinigung dieser beiden Substanzen und Herstellung der Zelluloseazetat als Grundlage habenden Rohstoffe wird bewirkt durch Einführung eines flüßigen, flüchtigen Lösungsmittels, welches aus einem Gemenge von Tetrachloräthan und Alkohol besteht. Das Zelluloseazetat hat je nach seiner Darstellungsweise verschiedenes physikalisches Aussehen. Es bewahrt die Form der ursprünglichen Baumwollfaser, wenn es durch die sogen. unlöslichen Methoden hergestellt wurde. Wird es nach den Lösungsmethoden gewonnen, so erscheint es entweder als harte, gelbliche Masse oder als schwammige, bröcklige und schön weiße Substanz. Diese beiden Formen charakterisieren jede einen Polymerisationsgrad des Moleküls und hängen keineswegs von der Natur des zur Abscheidung des Azetats aus seiner Lösung verwendeten Fällungsmittels ab. Wie es verschiedene Nitrozellulosen gibt, so auch verschiedene Zelluloseazetate; nicht nur der Gehalt an Essigsäure schwankt selbst bei gleicher Herstellungsweise, sondern auch der Polymerisationsgrad des Zelluloseazetats, d. h. in der Formel $[(CH_3CO_2)_3 C_6 H_7 O_2]n$ schwankt der Wert des Exponenten n. Verwendet man Schwefelsäure als Katalysator, so kommt man unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln zum Triazetat, meist aber erhält man mehr oder weniger kondensierte Produkte. Die kollodialen Eigenschaften der Zelluloseazetatlösungen sind je nach dem Wert des Exponenten n sehr verschieden; diese kollodialen Eigenschaften stehen in einem gesetzmäßigen Verhältnis zu den mechanischen Eigenschaften der hergestellten Produkte. Die Löslichkeit jedoch hängt ausschließlich von der Zusammensetzung und nicht vom Polymerisationsgrad ab. Es existieren auf diese Weise zwei große Gruppen von Zelluloseazetaten, die der empirischen Zusammensetzung nach sehr ähnlich sind, aber sich voneinander unterscheiden. Es sind dies 1. die Zelluloseazete, welche nur in Chloroform, Tetrachloräthan, Dichlorhydrin oder Epichlorhydrin löslich sind, und 2. Zelluloseacetate, welche außer in den vorgenannten Lösungsmitteln auch noch in Azeton, Methyl- und Aethylazetat löslich sind. In den Zelluloseazetaten, welche nicht in Azeton löslich sind, ist der Polymerisationsgrad durch folgende Reaktion bestimmt: Die entsprechenden Azetate von höherem Polymerisationsgrad sind in Chloroform und Tetrachloräthan nur löslich, wenn man diesen Lösungsmitteln 10% Methylalkohol zusetzt. Zelluloseazetat ist nicht immer stabil, es rührt dies daher, daß einige der verwendeten Kondensationsmittel eine verseifende Wirkung ausüben und dann wieder die Umkehrung der Reaktion vor sich geht. Die Dichte des Zelluloseazetats ist etwa 1,2. Zelluloseacetat ist, da es eine organische Substanz ist, nicht unverbrennbar, streng genommen auch nicht unentflammbar; in Berührung mit einem bereits entflammten Körper verbrennt es mit kleiner Flamme und gibt flüchtige Produkte, welche seine Selbstverlöschung bewirken. Die Zersetzungstemperatur liegt bei 120°. Die Zersetzung ist exotherm, die durch die Zersetzung gebildeten Gase bestehen zum großen Teil aus Kohlensäure. Zelluloseazetat ist selbst eine plastische Masse, unter der Einwirkung von Hitze uud vom Druck kann sie zusammenschweißen und man kann aus reinem Zelluloseazetat wie aus reiner Nitrozellulose Platten und Blöcke herstellen, aber die Elastizität und die Bearbeitfähigkeit wird erst erzielt durch Zusatz eines Körpers, der eine ähnliche Rolle spielt wie der Kampfer bei Zelluloid. Als flüßige Lösungsmittel dienen Mischungen von Methylalkohol und Tetrachloräthan; letzteres zeigt unter der Einwirkung des Lichtes die Neigung, sauer zu werden infolge Bildung von Salzsäure, man kann aber dem abhelfen, indem man das Tetrachloräthan mit einer schwachen Natriumkarbonatlösung wäscht. Unter dem festen Lösungsmittel versteht man jede Verbindung, welche das Zelluloseazetat löst unter Bildung einer festen elastischen Masse, welche dem Zelluloseazetat aber die Eigenschaften der Festigkeit und Härte erhält. Praktisch besteht dieses feste Lösungsmittel aus einem Gemenge zweier Körper, aus einem wirklich plastisch machenden und einem, der ausschließlich die Unentflammbarkeit bewirkt. Die plastisch machende Substanz ist zumeist Triazetin, der Essigsäureester des Glyzerins

$$\begin{array}{l} CH_2CO_2CH_3 \\ | \\ CHCO_2CH_3 \\ | \\ CH_2CO_2CH_3 \end{array}$$

Um die Substanz unentflammbar zu machen, setzt man gwöhnlich Phosphorsäureester des Phenols zu, Triphenylphosphat oder Trikresilphosphat. Das Zelluloseacetat wird fein gepulvert und in die Anfeuchtgefäße gebracht, man vermengt es dann mit dem Tetrachloraethon und der plastisch machenden Substanz und knetet dann energisch durch. Die Mengenverhältnisse sind 100 kg Zelluloseacetat, 300 kg Tetrachloraethan, 30 kg Methylalkohol und 25 kg des festen Lösungsmittels. Im gleichen Lösungsmittel sind die Azetylzellulosen viskoser als die in der Zelluloidindustrie verwendeten Nitrozellulosen. Nachdem man die oben genannte Mischung einige Stunden stehen gelassen hat, muss man zum Schluss eine Masse erhalten, die wie sehr dickes Kollodium aussieht und nicht ein Körnchen mehr erkennen läßt. Hierauf wird die Masse gewalzt, wodurch die Lösung vollendet wird und die Masse den für die nachfolgende Behandlung nötigen Härtegrund erhält. Man benützt hierzu zwei horizontale Zylinder von 40 cm Durchmesser, deren Umdrehungsgeschwindigkeit 15 Umdrehungen pro Minute beträgt und die durch Dampf auf 65—70° erwärmt werden. 100 kg Zelluloseacetat müssen etwa 8 Stunden gewalzt werden, man erhält dann eine weiche Teigmasse. Färbungen werden in methylalkoholischer Lösung zugesetzt, man muß darauf achten, im Verhältnis zum Tetrachloräthan nur geringe Alkoholmengen zu benützen, nicht über 1% des Tetrachloräthans. Zum Schluss walzt man Platten von etwa 3 cm Dicke. Das Pressen zu Blocks erfordert eine höhere Temperatur und einen stärkeren Druck als dies bei Zelluloid erforderlich ist, die Herstellung der Blocks erfolgt in einer hydraulischen Presse, welche auf mindestens 90° erhitzt wird. Man beginnt mit einem niedrigen Druck (50 kg) und der Temperatur von 65°, nach etwa 2 Stunden erhöht man die Temperntur auf 90° und den Druck auf 200 kg pro Quadratcentimeter. Es sind ungefähr 8 Stunden Druck notwendig, um einen festen Block zu erzielen, hierauf kühlt man die Presse mit kaltem Wasser und setzt dann die Kühlung des Blocks fort, indem man ihn aus der Presse nimmt und in kaltes Wasser taucht. Dann werden die Blocks geschnitten. Um jede Spur von Tetrachloräthan zu entfernen, wird die Substanz getrocknet, bis jeder Geruch verschwindet. Die Trockenkammern sollen eine Temperatur von 40° zeigen, man rechnet ungefähr 24 Stunden Trockendauer, pro Zehntel Millimeter Dicke der Platten. Bei sehr dicken Stücken ist es zweckmäßiger, auf Tonplatten in nichterhitzten Trockenkammern trocknen zu lassen, um große Oberflächendeformationen zu vermeiden. Nach dem Trocknen werden die Platten in der hydraulischen Presse mit einem Druck von 150 kgcm², bei 90° geglättet und durch Anwendung eines Druckes von 500 kg poliert. Die Herstellung von Röhren erfolgt in der gleichen Weise wie beim Zelluloid. Das Tetrachloräthan kann wiedergewonnen werden, indem man die Dämpfe aufsaugt, komprimiert und die mit Tetrachloräthandämpfen beladene Luft abkühlt; es werden hierdurch die Gestehungskosten bedeutend erniedrigt. Die Plastizität wird nur erreicht, wenn man die Zelluloseacetatmasse einer Temperatur von mindestens 90° ausgesetzt hat.

(Fortsetzung folgt.)



Bücher-Besprechungen.

Die Teerfarbstoffe. Ihre Konstitution, Eigenschaften und Anwendung. Von Dr. **Wilhelm Bersch.** — Mit 15 Abbildungen. — A. Hartlebens Verlag in Wien und Leipzig. 1912.

Vorliegendes Buch ist eine Neubearbeitung der s. Z. von Dr. Josef Bersch herausgegebenen Arbeit über die Fabrikation der Anilinfarbstoffe und stellt sich die Aufgabe, einen Einblick in das gesamte große und weitverzweigte Gebiet der Teerfarbstoffe und ihrer Anwendung zu geben; es beschränkt sich natürlich darauf, nur die grundlegenden Kenntnisse zu vermitteln, dürfte aber gerade deshalb Praktikern wie Studierenden willkommen sein. — Nach einer geschichtlichen Einleitung und einem allgemeinen Abschnitt über die Theorie der Benzolderivate finden wir ein sehr instruktives Kapitel über die Zwischenprodukte der Teerfarbenfabrikation, sodann eine Besprechung der Teerfarbstoffe nach Gruppen, wobei die von Nietzki vorgenommene Einleitung beibehalten wurde. — Der umfangreichste Abschnitt ist der Anwendung der Teerfarbstoffe gewidmet. wobei die Gespinstfasern, das Waschen und Bleichen, die Beizen, sowie die verschiedenen Färbearten berücksichtigt werden; wir finden da geschildert: das Färben mit Beizenfarbstoffen, mit substantiven Baumwollfarbstoffen, mit sauren Farbstoffen, mit basischen Farbstoffen, mit Küpenfarbstoffen. mit Schwefelfarbstoffen, mittels Farbstoffsynthese auf der Faser. — Das Buch ist recht empfehlenswert. -s.

Franz Clouth, Rheinische Gummiwarenfabrik m. b. H., Cöln-Nippes. — **Denkschrift** zum 50jährigen Bestehen der Firma 1862—1912.

Die vornehm ausgestattete und mit einem Bild von Franz Clouth geschmückte Schrift bringt zunächst einen allgemeinen Ueberblick „Zur Geschichte des Kautschuks und der Kautschuk-Industrie" mit marktstatistischen Angaben, bes. einer Kurventafel über die Preis-Schwankungen des Fine-Para-Gummis am Markte in London 1861—1912. — Weiterhin wird die Entwicklung der Firma Franz Clouth geschildert, die in erster Linie ihrem Begründer und langjährigen Leiter Franz Clouth selbst zu verdanken ist. Zunächst waren es Artikel für den Haushaltungsbedarf, für Laboratorien, hygienische und chirurgische Zwecke, welche die kleine Fabrik aus einem aus England bezogenen Halbfabrikat (fine cut Sheet) herstellte, während technische Artikel, wie sie der vielseitige Bedarf der Industrie, der Schiffahrt und des Verkehrs erfordert, zunächst im Zwischenhandel vertrieben wurden. Der wirtschaftliche Aufschwung nach dem Kriege von 1870/71 führte im Jahre 1875 zur Errichtung einer größeren Fabrik für alle technischen Artikel aus Weichgummi; hiervon seien genannt Gummiüberzüge für Walzen großen Kalibers, Gummi-Treibriemen, Taucherapparate, Platten, Verdichtungsmaterial. Schläuche, Fußbodenbelag, Isolierhandschuhe etc. — Daneben entwickelte sich die Abteilung für Hartgummi; zunächst wurden Platten, Stangen und Röhren, also Halbfabrikate hergestellt und verkauft; wichtiger sind die von der Fabrik selbst fertig gemachten Objekte, säurebeständige Pumpen aus Hartgummi, Rohrnetze, Bekleidungen der Wände von Zentrifugen, Bassins, Montejus und Röhren mit Hartgummi, um sie gegen Säure zu schützen, Umkleidung von Schiffswellen etc. Tennisbälle und Gummispielbälle werden ebenfalls von der Firma in größerem Maßstabe hergestellt. Neben dem bisherigen Fabrikbetrieb, jedoch im innigsten Zusammenhange damit, wurde im Jahre 1891 eine weitere Fabrik zur Erzeugung von isolierten Drähten und Kabeln jeder Art begründet; die große Ausdehnung dieses Kabelwerkes, das schließlich etwa 600 Arbeiter beschäftigte, führte zum Selbständigmachen dieser Abteilung unter der Firma „Land- und Seekabelwerke A.-G.", die dann weiterhin in Gemeinschaft mit einer anderen Firma die „Norddeutschen Seekabelwerke" in Nordenham ins Leben rief. — Die Herstellung von wasserdichten Stoffen, sowohl einseitig wie zweiseitig gummierten, und von Doppelstoffen hat die Fabrik schon frühzeitig aufgenommen; später wandte sie sich der Herstellung von gasdichten Stoffen für die Zwecke der Luftschiffahrt zu; die Firma lieferte u. a. für das erste Zeppelin-Luftschiff den Stoff, der außer mit Kautschuk noch nach einem besonderen Verfahren gedichtet war und sich vorzüglich bewährt hat. Mit dem Jahre 1897 nahm die Firma den Bau von Luftballonen und deren gesamter Ausrüstung auf und errichtete eine eigene Ballonhalle, worin außer den meistgebrauchten Ballonen aus gummierten auch solche aus gefirnißten Stoffen gemacht werden; für sich selbst bezw. zur Verleihung an Luftschiffer baute die Firma die unter den Namen Clouth I bis V bekannten Freiballone; besonders bekannt wurde der Ballon Sirius, mit dem Spelterini die Alpen wiederholt überflog. Im Jahre 1909 baute die Firma für eigene Rechnung ein lenkbares Luftschiff in Form eines beiderseits zugespitzten, sich nach hinten ein wenig verjüngenden Torpedos; die Hülle ist aus gelbgefärbtem, gummiertem Doppeldiagonalstoff aus Baumwolle hergestellt; das Luftschiff ist inzwischen in den Besitz der Parseval-Gesellschaft in Berlin übergegangen, wie überhaupt die Abteilung „Luftschiffbau" in Cöln-Nippes im Jahre 1910 mit der Luftfahrzeug-(Parzeval-)Gesellschaft m. b. H. in Berlin vereinigt wurde. — Franz Clouth selbst, die Seele des ganzen Unternehmens, hat sich auch literarisch betätigt; im Jahre 1873 erschien seine Monographie über Kautschuk und Kautschukfabrikation als dünnes Heft, im Jahre 1879 in bedeutender Erweiterung und 1899 als stattliches Buch mit vielen Illustrationen, Karten und statistischen Tabellen unter dem Titel: „Gummi, Guttapercha und Balata; ihr Ursprung und Vorkommen, ihre Gewinnung, Verarbeitung und Verwendung"; eine umgearbeitete Ausgabe dieses Buches erschien 1903 in englischer Sprache. Durch den am 7. Sept. 1910 erfolgten Tod ihres Begründers erlitt die Firma einen schweren Verlust.

Die mit zahlreichen instruktiven Abbildungen versehene Denkschrift schließt mit den Worten: „Das Fabrikzeichen der Firma ist ein fünfzackiger Stern, der wie eine glückverheißende Vorbedeutung über ihr stand. Und gewiß, Glück hat die Firma gehabt. Es darf aber nicht vergessen werden, daß der Mindertüchtige auch einmal Glück haben kann, daß aber Glück und Erfolg dauernd nur dem Fleiße, der persönlichen Tüchtigkeit und der Zusammenfassung aller Kräfte treu bleiben. -s.

C. G. Haubold jr., G. m. b. H., **Chemnitz. 1837-1912.** Die industrielle Entwicklung der Stadt Chemnitz ist mit dem Namen Haubold eng verknüpft. Carl Gottlieb Haubold begründete im Jahre 1826 mit einem, später von der Sächs. Maschinenbau-Comp. übernommenen Fabrikbetriebe die Chemnitzer Maschinenfabrikation; im Jahre 1837 legte er die Leitung vorstehender Gesellschaft nieder und errichtete eine Kammgarnspinnerei. Sein früher mit ihm tätiger Vetter Carl Gottfried Haubold begründete gleichzeitig die Maschinenfabrik C. G. Haubold jr., die besonders von dessen Enkel Carl Hermann Haubold (1845—1905) zum Großbetrieb entwickelt wurde. Die Fabrikation beschränkte sich in den ersten Dezennien des Bestehens der Firma hauptsächlich auf den Bau von Spinnereimaschinen, wurde dann auf die Herstellung einzelner Maschinen sowie kompletter Anlagen für Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur für Garne und Gewebe, sowie für Papier-, Wachs- und Ledertuch sowie Gummifabrikation ausgedehnt, zu denen späterhin noch der Bau von Eis- und Kühlmaschinen hinzutrat. Von besonderen Spezialmaschinen seien genannt: Zentrifugal- und Zylinder-Trockenmaschinen, Spann-Rahmen- und Trockenmaschinen, Kalander, Imprägnier- und Waschmaschinen, Mercerisiermaschinen, Umroll- und Schneidmaschinen, Zentrifugen, Kompressoren etc. etc. Die schön ausgestattete Denkschrift gibt außer der Geschichte der Firma zahlreiche Abbildungen von Innen- und Außen-Ansichten des Etablissements sowie von Erzeugnissen der Fabrik, die nahezu 1100 Beamte und Arbeiter beschäftigt. -s.

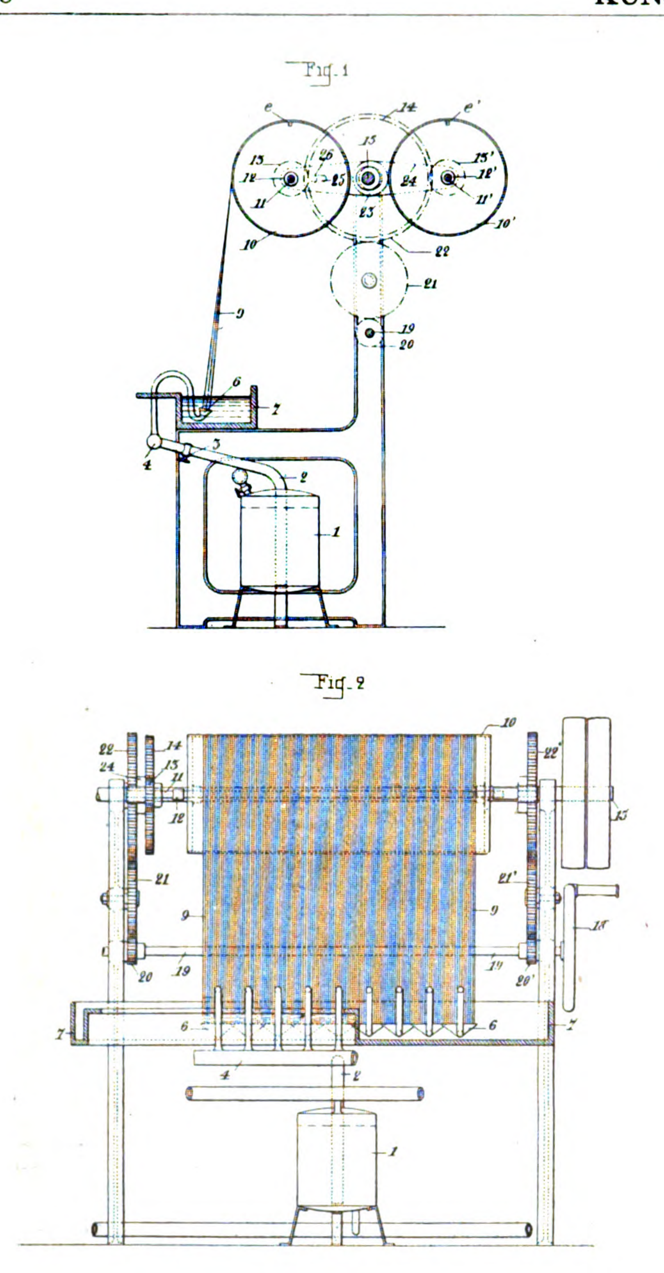
Meyers Historischer Handatlas. 92 Hauptkarten mit vielen Nebenkärtchen, einem Geschichtsabriß in tabellarischer Form und zehn Registerblättern. In Leinen gebunden 6 Mark. Verlag des Bibliographischen Instituts in Leipzig und Wien.

Dieser Atlas stellt sich als der jüngere Bruder des bewährten Meyerschen „Geographischen Handatlas" dar; er zeigt das gleiche handliche Lexikonformat und ist von erstaunlicher Reichhaltigkeit. Die Karten sind klar und korrekt gezeichnet und durch die geschmackvolle Kolorierung gut leserlich. Eine Anzahl Blätter ist dem Grenzgebiet zwischen Geschichte und Geographie gewidmet, was man früher vergeblich in Geschichtsatlanten suchte, Hierher gehören z. B. die Karten über die Züge und Staatengründungen der Normannen, über die Entwickelung des Kolonialbesitzes der Großmächte und die Karten der Ozeane und ihrer Randgebiete. Wertvoll sind auch die zehn Registerblätter, die den Karten größerer Zeitabschnitte beigegeben sind und die bis zu einem gewissen Grade ein Gesamtregister ersetzen. Was aber den Atlas ganz besonders auszeichnet und ihm ein eigenartiges Gepräge verleiht, das ist der jeder Karte auf der Rückseite aufgedruckte Geschichtsabriß, der zugleich eine vorzügliche Erläuterung zur Karte bedeutet. In ihm sind die großen Geschichtsabschnitte und Marksteine durch Fettdruck hervorgehoben. Zahlreiche Verweise auf andere Karten und Tabellen leiten auf die Nachbargebiete über und verknüpfen die geschichtlichen Vorgänge. So kann sich jeder in kürzester Zeit mit den Grundlinien der Geschichte eines Landes vertraut machen und entfallene Jahreszahlen wieder einprägen. Leichter kann es eigentlich niemand gemacht werden, seine geschichtlichen Lücken auszufüllen. Unseres Wissens existiert kein ähnliches Werk, und so darf man dem Unternehmen wohl ein günstiges Prognostikon stellen. Wir empfehlen diesen Geschichtsatlas nicht nur dem Historiker und allen denen, die sich berufsmäßig mit Geschichte zu befassen haben, sondern jedem Geschichtsfreunde, dem Zeitungsleser, dem Journalisten, dem Lehrer, dem Studierenden; allen wird dieses handliche Nachschlagewerk vorzügliche Dienste leisten.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Französisches Patent 15399, Zusatz zum Patent 438131. P. Girard. Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden. Die Erfindung betrifft einen Apparat zur Ausführung des Verfahrens des Hauptpatentes (vgl. Kunststoffe 1912, S. 271). Die zu verarbeitende Lösung gelangt in den Behälter 1, aus dem sie durch Luftdruck über das Rohr 2. den Hahn 3, das Rohr 4 nach den Spinndüsen 6 gelangt. Die Spinndüsen befinden sich in dem Troge 7, sie enthalten eine möglichst große Anzahl Spinnöffnungen und erzeugen einen aus vielen Einzelfäden bestehenden Faden 9. Dieser Faden wird auf einen der Haspel 10 oder 10' aufgewickelt, die auf der Welle 11 bzw. 11' sitzen und durch die Muffen 12 bzw. 12' fest-



gehalten werden. Die Wellen 11 bzw. 11' erhalten ihre Drehung durch die Zahnräder 13, 14 bzw. 13', 14', die von der gemeinsamen Welle 15 angetrieben werden. Ist z. B. der Haspel 10 voll, so wird er gegen den leeren Haspel 10' ausgetauscht. Dies geschieht durch Drehen des Hebels 24, der durch den in dem Schlitz 25 verschiebbaren Stift 26 mit dem Rade 22 verbunden ist. Das Rad 22 wird über die Räder 21 und 20 und die Welle 19 durch das Handrad 18 gedreht, ein Exzenter 23 greift in den Antrieb des Haspels ein, der an die Stelle des vollen gesetzt werden soll, und läßt gleichzeitig den vollen Haspel los. Die Spinndüsen bestehen aus einem an das Zuführungsrohr für die Spinnlösung angeschlossenen Behälter, der in seinem Deckel die gruppenweise angeordneten Spinnöffnungen enthält. Oder ein einfaches Rohr ist von den Spinnöffnungen durchbrochen. Die in den Haspeln angeordneten Rillen e bzw. e' dienen zur Einführung eines Schneidwerkzeuges, um die Fäden nach dem Fertigstellen auf bestimmte Längen zerschneiden zu können. S.

Französisches Patent 442632. P. Burill. Spinndüse zur Herstellung künstlicher Seide. Die jetzt angewendeten Spinndüsen bestehen aus einer Platte oder Schraubkappe mit feinen Löchern. Jede Spinndüse wird am Ende der die Spinnlösung zuführenden Röhre durch eine Verschraubung festgehalten, die sich an einen entsprechend geschnittenen Teil der Zuführungsröhre für die Spinnlösung anlegt. Damit sie gegen Säuren und Hitze widerstandsfähig sind, bestehen die Düsen meist aus Platin. Um sie sicher

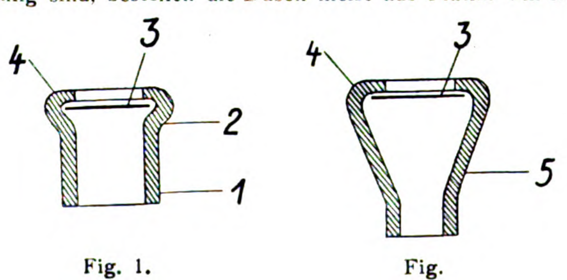
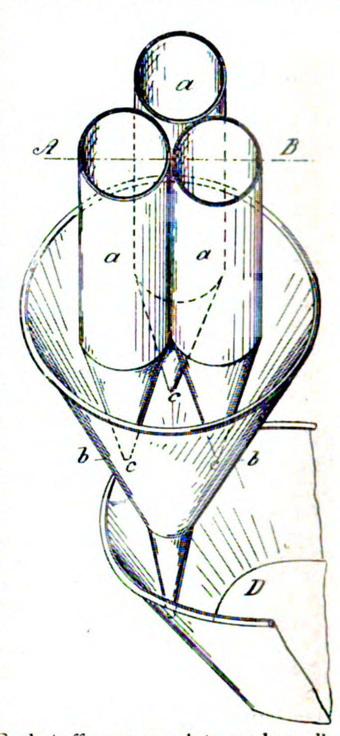


Fig. 1. Fig.

befestigen zu können, muß man sie ziemlich groß machen, was die Einrichtung teuer macht, auch ist die Befestigung am Ende der Zuführungsröhre ziemlich gewichtig und führt leicht zu Bruch. Gegenstand der Erfindung ist eine Spinndüse, die aus einer einfachen Platte besteht, die gelocht und am Ende einer Glasröhre eingeschmolzen ist. Zwei Ausführungsformen der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt. Nach Figur 1 bringt man am Ende einer Glasröhre 1 eine Ausbuchtung 2 an, in die man die Platte 3 aus Platin, Nickel oder einer säurebeständigen Ferrosiliciumverbindung einlegt. Ueber der Platte biegt man dann die Röhre um, sodaß 4 die Platte festhält. In Figur 2 hat die Röhre 5 eine kegelförmige Erweiterung, in die man die Platte 3 einlegt. Sie wird wieder durch die Umbordelung 4 festgehalten. Die Einrichtung ist billig und dauerhaft. S.

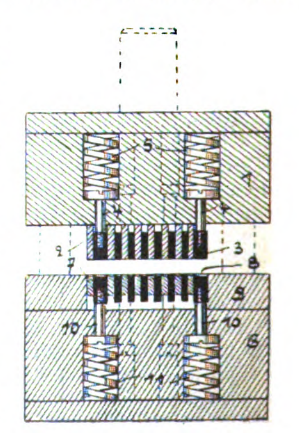
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 251613 vom 25. X. 1911. Dr. Alexander & Posnansky, Chemische Fabrik in Cöpenick b. Berlin. Verfahren zur Herstellung von marmoriertem Kunstgummi aus Faktice. Verschiedene Farbstoffe, die in Oel unlöslich sind, werden mit Oel vermischt. Die Mischungen werden gleichzeitig mit Chlorschwefel unter gleichen Bedingungen versetzt, so daß die verschiedenen Massen gleichmäßig fortschreitend verdicken und zu gleicher Zeit den gleichen Erhärtungs- oder Erstarrungsgrad besitzen. Die Vermischung der einzelnen Schichten erfolgt unter derartigen Bedingungen, daß nach erfolgter Vermischung ein Fließen nicht mehr stattfinden kann, vielmehr die Erstarrung gleichmäßig kurz nach dem Eintritt in die Form stattfindet. Die Vermischung geschieht, indem man die Massen in ruhigem Strome über schräge Flächen führt und hierdurch jedes Plätschern oder Auffallen der eingeführten Masse vermeidet. Bei der Ausführung des Verfahrens ist zu beachten: 1. Die verschieden gefärbten Massen aus geschwefelten Oelen müssen dem Erstarrungspunkte so nahe sein, daß ein Ineinanderlaufen der Farben nach dem erfolgten Einlaufen in die Formen nicht mehr möglich ist, sondern eine Aederung stattfindet. 2. Die spezifischen Gewichte der verschieden gefärbten Massen müssen derartig gleich sein, daß ein Absetzen nach dem Vermischen nicht eintritt.



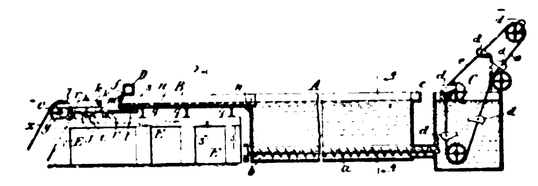
Es müssen daher Farbmassen oder Farbstoffe verwendet werden, die Massen von annähernd gleichem spezifischen Gewichte liefern. 3. Es dürfen keine in Oel lösliche Farbstoffe verwendet werden. Im anderen Falle tritt ein Auslaufen der einzelnen Farben ein. Wenn man aber ein Auslaufen der Farben an den Berührungsstellen haben will, wie es sich in der Bildung einer regenbogenartigen Uebergangszone zeigt, kann man natürlich auch öllösliche Farbstoffe verwenden. 4. Die Massen müssen unter Vermeidung jedes Druckes, wie er beim sprudelnden Eingießen o. dgl. eintritt, vermischt werden. In der Figur sind drei Behalter a für drei verschiedene Mischungen von Oel und Chlorschwefel mit Farbstoff veranschaulicht. Aus den Oeffnungen c treten die Mischungen an die Wände des Trichters b und gelangen von diesen gleichzeitig in die Form D von beliebiger Gestalt (z. B. Stangen, Platten usw.). H.

Amerik. Patent Nr. 1029488. John E. Burghoff und John B Wilks in Leominster (Massachusetts). Stanze zur Herstellung von Kämmen aus Zelluloid, Kautschuk oder ähnlichen Stoffen. An der Oberplatte 1 ist eine Stanze 2 fest, eine zweite Stanze 3 beweglich angeordnet. Letztere wird von Bolzen 4 getragen, die unter der Wirkung von Federn 5 stehen, welche die Stanze 3 in der Stellung halten, daß die unteren Flächen der Stanzen 2 und 3 in einer Ebene liegen. Jede Stanze schneidet aus einer Materialplatte einen Kamm aus, beide Stanzen sind derart angeordnet, daß die Zähne des einen Kammes sich in den Zahnlücken des anderen befinden. Auf der Unterplatte 6 ist gegenüber der Stanze 2 eine entsprechende Stanze 7 und gegenüber Stanze 3 eine Stanze 8 angeordnet. Beide sind in einem Rahmen 9 geführt und von verschiedener Dicke, die Stanze 8 ruht auf Bolzen 10, welche Federn 11 stützen. Von dem zwischen die Stanzen gebrachten Material (Zelluloid, Kautschuk oder ein ähnlicher Stoff) wird beim Gegeneinanderbewegen der Preßplatten ein Kamm zwischen den Stanzen 2 und 7



und ein zweiter zwischen Stanzen 3 und 8 ausgeschnitten und geformt. Die Stanzenpaare bewirken hierbei einen scherenartigen Schnitt. Die erhaltenen Kämme sind nahezu völlig gebrauchsfertig. H.

Amerikan. Patent Nr. 1032732 und 1032733. William Sullivan Blaine in Torreon (Mexiko). Verfahren und Vorrichtung zum Trennen von Kautschuk und Holzteilchen oder ähnlichen Beimengungen. Bei der Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen werden diese in Mühlen zerkleinert unter Zusatz von Wasser. Zur Trennung des Kautschuks von den Holzfasern wird das Gemenge in einen Wasserbehälter gegeben, in dem die leichten Kautschukteilchen an die Wasseroberfläche steigen, während die schwereren Holzteilchen usw. zu Boden sinken. Von dort werden



sie ununterbrochen in einen zweiten Wasserbehälter befördert, in dem der Wasserspiegel in gleicher Höhe wie im ersten Behälter steht. Ein Schöpfwerk entfernt sie aus diesem zweiten Behälter, während der Kautschuk mit dem aus dem ersten Behälter überfließenden Wasser fortgeleitet wird. Das Gemenge von Kautschuk und Holzteilchen wird in den Trog D gefüllt und durch Wasser weiter verdünnt, so daß es aus den Oeffnungen f in den Kasten B fließen kann. Der Boden dieses Kastens ist mit einer Anzahl paralleler Leisten e besetzt, deren Höhe von dem Ende unterhalb des Troges D bis zum anderen Ende allmählich abnimmt. Mittels Zugstange m, Hebel j, i, Stange k und Hebel l, der von der Kurvenscheibe v angetrieben wird, wird der Kasten b hin- und herbewegt, etwa 250mal in der Minute. Das Material gelangt demgemäß in das lange Bassin A, in dem der Kautschuk sich an der Wasseroberfläche ansammelt, während die schweren Teilchen in einen Kanal b fallen, in den das Bassin A unten mündet. Eine Schnecke a fördert die schweren Stoffe in einen Behälter C, der bis zur gleichen Höhe wie das Bassin A mit Wasser gefüllt ist und ein Becherwerk enthält, durch welches die Stoffe herausgehoben werden. Die Kautschukteilchen werden mit dem aus dem Bassin A durch den Ueberlauf c abfließenden Wasser entfernt. H.

Wirtschaftliche Rundschau.

Hanauer Kunstseidefabrik Aktiengesellschaft in Großauheim. Nach dem Beschlusse der Generalversammlung vom 17. Oktober 1912 soll nach näherer Maßgabe der Anlage II zum Protokoll vom 17. Oktober 1912 das Stammkapital um 1,466,000 Mark in der Weise herabgesetzt werden, daß je 2 Aktien Serie A zu einer zusammengelegt und je 5 Aktien Serie B gleichfalls zusammengelegt werden. Nach dem genannten Beschluß soll das auf 1,034,000 Mark herabgesetzte Stammkapital um einen Betrag bis 966,000 Mark erhöht werden und zwar durch Ausgabe von 966 auf den Inhaber lautenden Aktien im Nennbetrage von je 1000 Mark zum Kurse von 103 Proz. nebst 4 Proz. Stückzinsen vom 1. November 1912. Diese 966,000 Mark Aktien sollen als Vorzugsaktien gelten. Der Kapitalserhöhungsbeschluß soll hinfällig werden, falls nicht bis längstens zum 1. April 1913 750,000 Mark Vorzugsaktien gezeichnet werden.

Ueber die **Düsseldorfer Zelluloidfabrik** G. m. b. H. in Lank a. Rh. wurde der Konkurs eröffnet.

Neue Kunstseidefabrik in England. In Yorkshire soll demnächst eine Kunstseidenfabrik bedeutendsten Umfangs errichtet werden.

Plauener Kunstseidefabrik A.-G. in Plauen i. V. Plauener Industrielle und Bankfirmen haben nun ein Konsortium gebildet, das die in der Generalversammlung vom 10. September ds. Js. beschlossenen neuen Aktien übernimmt und zwar zum Kurse von 100. — Demnächst wird den alten Aktionären der Gesellschaft die Aufforderung zur Zeichnung auf die neuen Aktien zugehen; der Begebungskurs stellt sich auf 105.

Unglücksfälle.

Die **Linkrustawerke „Weser"** in Hemelingen wurden am 28. Oktober durch Brand zerstört. Der direkte Verlust ist durch Versicherung gedeckt, doch dürften die Inhaber der seit acht Jahren im Betriebe befindlichen Fabrik durch eine Betriebsunterbrechung von etwa 6 bis 8 Monaten Schaden erleiden.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen:

8k. S. 30670. Verfahren zum Merzerisieren von Garnen oder Geweben. — Masao Murai, Tokio, Japan. — 18. I. 10. Priorität aus der Anmeldung in Japan vom 25. II. 09 anerkannt.

22h. A. 21626. Verfahren zur Herstellung von Kolophoniumseife und Kolophonium aus harzhaltigen Holzarten. — Jakub Aktschourin, Aktschourin, Rußland. — 11. I. 12.

22h. M. 48516. Verfahren zur Vorbereitung von Harz-Wachsgemengen zur Reinigung, Trennung in ihre verschiedenen Bestandteile oder zur sonstigen Weiterbehandlung. — Camillo Melhardt, Starnberg. — 26. VII. 12.

29b. S. 35026. Zur Herstellung von Stricken und Geweben geeigneter Faden. — Société Financière & Industrielle, Paris. — 16. IX. 11.

38h. P. 29203. Vorrichtung zum Imprägnieren von Holz u. dgl. — Pieschel & Zimmer, Langenhessen-Werdau. — 22. VII. 12.

39b. V. 9896. Verfahren zur Herstellung von dichtschließenden Ueberzügen. — Viscose Development Company Ltd. u. James Rippon Morford London. — 20. II. 11.

39b. W. 37430. Verfahren zur Herstellung elastischer Massen — Wenjacit-Gesellschaft m. b. H., Hamburg. — 7. VI. 11.

39b E. 17524. Verfahren zur Konservierung und Verbesserung des Milchsaftes Kautschuk liefernder Pflanzen: Zus. zu Anm. E. 16537. — Dr. G. Eichelbaum, Berlin. — 27. XI. 11.

37a. 21114. Maschine zur Herstellung von Kabelseilen aus Zellulose- oder Papierbändern mit einem die Vorratsrollen der Bänder tragenden wagerechten Spindeltisch. Aktiengesellschaft für Garnfabrikation Berlin. — 6. IX. 11.

75c. A. 61804. Vorrichtung zum Auftragen fein verteilter, in bewegter Luft schwebender Stoffe auf Gegenstände, welche sich in einem von der bewegten Luft durchströmten Gehäuse befinden. — Franklin Folkerts Bradley, Chicago. — 3. II. 11.

Erteilungen.

39b. 254371. Verfahren zur Darstellung einer dem Kautschuk nahestehenden Substanz. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld. — 1. IX. 11.

39b. 254385. Verfahren zur Herstellung von Lösungen aus azetonlöslicher Azetylzellulose. — Dr. Arthur Eichengrün, Berlin. — 26. I. 09.

75c. 254292. Verfahren zum Aufkleben von Papieretiketten auf Wachstuch, Kunstleder u. dgl. — Stefan Loewenthal, Brieg. — 13. X. 11.

12q. 254411. Verfahren zur Herstellung von harzartigen löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd. — Dr. Kurt Albert u. Dr. Ludwig Berend, Amöneburg b. Biebrich a. Rh. — 30. XI. 10.

Frankreich.

438649. Herstellung von in Azeton löslichen Azetylzellulosen. — Chemische Fabrik von Heyden A.-G. — 4. I. 12.

438632. Herstellung von Zelluloselösungen mittels Alkylendiaminen. — W. Traube. — 3. I. 12.

438789. Herstellung von Isopren aus Nopinen. — Chem. Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering. — 8. I. 12.

439101. Verbesserte Herstellung von synthetischem Kautschuk. — A. Heinemann. — 18. I. 12.

439286. Bleichen von Holzzellulose. — F. W. Dobson. — 23. I. 12.

439408. Gewinnung von Kautschuk aus Karnauba-Wachs. — Comp. franz. du Congo occidental. — 5. IV. 11.

439651. Herstellung einer Isoliermasse. — H. Morin. — 13. IV. 1.

439663. Druckkessel zum Vulkanisieren von Kautschuk. — P. Beer. — 2. II. 12.

439732. Herstellung von Azeton. — E. Cadoret de la Gabinière und E. Diligeon. — 15. 4. 11.

440130. Herstellung von Isopren. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — 13. II. 12.

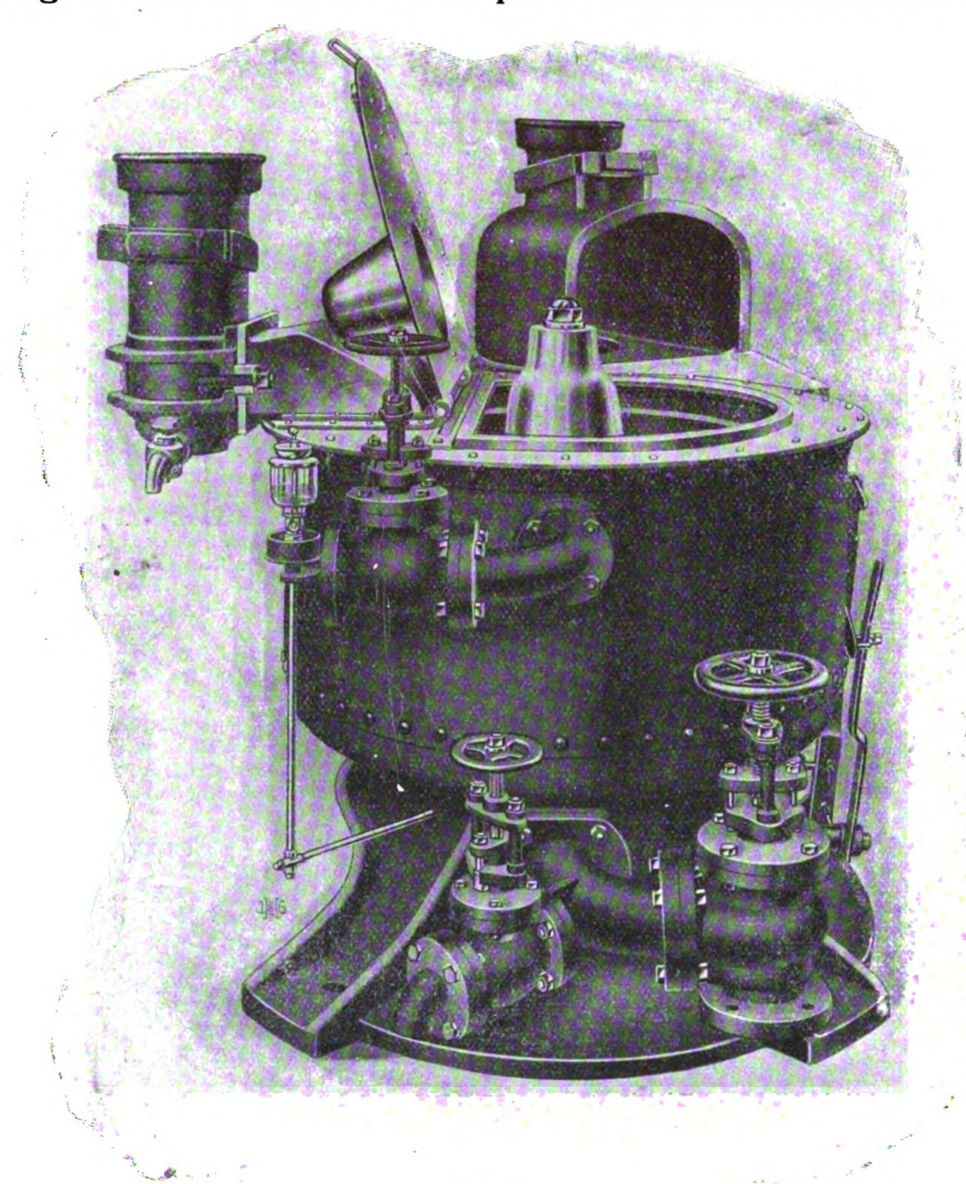
440133. Herstellung von Zelluloseverbindungen. — G. Koller. — 13. II. 12.

440173. Herstellung von kautschukähnlichen Stoffen. — Badische Anilin- und Sodafabrik. — 14. II. 12.

440717. Behandlung von Kautschuk, Vulkanit oder anologen Stoffen. — Bourne Rubber Co. Ltd. — 28. II. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.





KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

1. Dezember 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. ◻ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr. 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 23

AN UNSERE ABONNENTEN!

Um die Kunststoffe auf ihrer bisherigen Höhe zu erhalten, haben wir uns entschlossen, den Bezugspreis vom 1. Januar 1913 an von **Mk. 16.—** auf **Mk. 20.—** jährlich zu erhöhen (Bezugspreis für das Ausland Mk. 22.—). Eine sorgfältige weitere Ausgestaltung des wissenschaftlich-technischen Inhaltes wird für diese Maßnahme, die durch die fortgesetzt sich steigernden Anforderungen unserer wirtschaftlichen Verhältnisse und die verteuerten Herstellungs- und Lebensbedingungen verursacht wurde, einen vollen Ersatz bieten. Wir geben uns der angenehmen Hoffnung hin, daß sie uns das bisher in so reichem Maße entgegengebrachte Interesse auch unter diesen Umständen weiterhin bewahren werden.

Als Prämie für die Abonnenten des neuen Jahrganges der Kunststoffe

liefern wir ein Exemplar des

Jahrbuches der technischen Sondergebiete

unter Mitwirkung von Fachleuten bearbeitet von Dr. R. Escales, gebunden statt für Mk. 6.— für nur

Mk. 2.—

Das Jahrbuch enthält eine Uebersicht über die Unterrichtseinrichtungen für die einzelnen technischen Fächer, über Sonderlaboratorien, Versuchs- und Untersuchungsanstalten, über Beiräte und Sachverständige, sowie über die Fachzeitschriften und Fachkalender des deutschen Sprachgebietes. Es bildet für jeden Kunststoffe-Fabrikanten ein wertvolles Hilfs- und Nachschlagemittel. Wir bitten sich des anliegenden Bestellzettels zu bedienen.

München, Dezember 1912. Hochachtungsvoll

J. F. Lehmanns Verlag.



Einwirkung von Formaldehyd auf künstliche Seide, Zellulose und Stärke.

Von F. J. G. Beltzer, Paris.

Bekanntlich reagieren Formaldehyd und andere Aldehyde mit Alkohol unter Bildung von Formal resp. Azetalen. Azetaldehyd und Aethylalkohol vereinigen sich in Gegenwart wasserentziehender Mittel zu dem gewöhnlichen Azetal: $CH_3 \cdot CH{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$. Ganz allgemein reagieren Alkohole und Aldehyde in dieser Weise und Wurtz hat durch Erhitzen auf dem Wasserbade durch 8 Tage auch Azetale von Glykolen herstellen können;

$$CH_3CHO + \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} = CH_3CH{<}\begin{matrix} OCH_2 \\ | \\ OCH_2 \end{matrix} + H_2O.$$

In gleicher Weise erhält man durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade in Gegenwart eines Kondensationsmittels die Formale der mehratomigen Alkohole, so hat man das Diformal des Pentaerythrits, das Triformal des Mannits herstellen können. Analog müßten unter gleichen Bedingungen Körper mit alkoholischen Gruppen durch Kondensation mit Aldehyden oder Formaldehyd Azetale oder Formale bilden. Ich untersuchte nun die Einwirkung des Formaldehyds auf Zellulosen, Zellulosehydrate, Stärke und analoge Körper. Die von Cross und Bevan entdeckte Xanthozellulosereaktion, sowie andere Reaktionen zeigen die alkoholische Natur der Zellulosen, die auch bestätigt wird durch die Formaldehydreaktion von Eschalier. Die letztgenannte Reaktion wird in der Industrie der künstlichen Seiden angewandt.

Läßt man Aldehyde oder Formaldehyd in Gegenwart von Kondensationsmitteln auf Zellulose oder Zellulosehydrate einwirken, dann sollte man wirkliche Azetale oder Formale erhalten mit anderen Eigenschaften als die ursprünglichen Zellulosen. Nehmen wir für die Zellulose die von Cross und Bevan aufgestellte Konstitution an:

```
           CH -------------------------- COH
          /  \                          /  \
     CHOH/    \CHOH            CHOH/    \CHOH
        |      |                   |      |
     CHOH\    /CHOH            CHOH\    /CHOH
          \  /                          \  /
           COH -------------------------- CH
```

so kann man von dieser Zellulose mit 12 Kohlenstoffatomen das Tetraformal erhalten:

```
              CH -------------------------- COH
             /  \                          /  \
        CHO/    \CHO                 CHO/    \CHO
       /   |      |   \             /   |      |   \
   CH2     |      |    CH2      CH2     |      |    CH2
       \   |      |   /             \   |      |   /
        CHO\    /CHO                 CHO\    /CHO
             \  /                          \  /
              COH -------------------------- CO
```

Für höher kondensierte Zellulosen mit 18, 24, 30 usw. Kohlenstoffatomen wird man Hexa-, Okto-, Deka-Formale usw. erhalten. Das Trioxymethylen, das Hexamethylentetramin, die verschiedenen Aldehyde, das Glyoxyl, Glykolaldehyde etc. können in ähnlicher Weise auf die Zellulose wirken wie das Formol selbst und bilden Formale oder Azetale. Nach Eschalier läßt man diese Aldehydverbindungen auf Zellulosehydrate oder künstliche Seiden in Gegenwart von Säuren und wasserentziehenden Mitteln reagieren; man verwendet im allgemeinen das Formaldehyd, da mit diesem die Kondensation energischer vor sich geht.

Ich untersuchte nun die hauptsächlichsten Anwendungen dieser Reaktion, die Verstärkung der künstlichen Zellulosetextilstoffe, die sogenannte Stenosage. Unterwirft man Baumwolle, Holzbrei oder Stärke der Reaktion von Eschalier, so nehmen diese Zellulose oder Kohlenwasserstoffe besondere Eigenschaften an. Die Zellulosen werden unempfindlich gegen das Merzerisieren und die Xanthoreaktion, die Stärken bilden mit kochendem Wasser oder Laugelösungen keinen Kleister mehr. Man kann daher diese Reaktion zur Herstellung von Kartons, für die Appretur usw. benützen. Behandelt man Bisulfitholzbrei mit einer azetonischen Formallösung unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure von 66° Bé. 8 oder 10 Stunden lang bei 60 bis 70° C. und trocknet dann, so erhält man eine Masse, die merzerisierenden Lösungen von Aetznatron vollständig widersteht. In gleicher Weise behandelte Stärke wird sehr hart und man kann keinen Kleister mehr daraus herstellen. Diese Reaktion könnte für die Herstellung wasserunlöslicher Appreturen Verwendung finden. Es würde genügen, das Gewebe mit dieser Stärkelösung zu imprägnieren, zu trocknen und mit einer Lösung von Formaldehyd in Azeton, die leicht mit Schwefelsäure angesäuert ist, bei 60—80° C. im geschlossenen Gefäße 8 oder 10 Stunden lang zu behandeln, oder auch mit Formoldämpfen in Gegenwart von Schwefelsäure als Wasserentzieher. Man würde auf diese Weise eine wasserfeste Appretur erhalten. Das Formol wirkt auf diese Körper wie auf Gelatine und macht sie unlöslich.

Die hauptsächlichste Anwendung findet die Formaldehydreaktion auf künstliche Seiden. Bekanntlich ist die Chardonnetseide, die Kupferseide und die Viskose-Seide besonders im feuchten Zustand sehr brüchig; diese Seiden brechen in Wasser und Alkalilösungen leicht. Nach der Stenosage, d. h. nach der Formolreaktion von Eschalier werden diese Seiden sowohl im trockenen als im feuchten Zustand widerstandsfähiger und werden von Alkalilösungen nicht mehr angegriffen. Diese Eigenschaft ist für die Industrie der künstlichen Seiden sehr wichtig, da diese in vielen Fällen infolge ihrer geringen Widerstandsfähigkeit in feuchtem Zustand nicht anwendbar waren. Man kann nach der Stenosage die Fäden oder die Gewebe in Alkalilösungen kochen und man hat auf diese Weise die im Handel so gesuchten künstlichen waschbaren Seiden erhalten. Man kann die Stenosage auf zweierlei Weise durchführen: Entweder man behandelt die Fäden und Gewebe mit Formaldehyd in Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln bei verschiedenen Temperaturen unter Atmosphärendruck, oder man unterwirft sie der gleichen Behandlung im Vakuum.

Man kann zwei Methoden der Behandlung künstlicher Seiden unterscheiden. Da momentan hauptsächlich die Viskose-Seide in der Industrie der künstlichen Seide den Vorrang einnimmt, so sollen hauptsächlich die bei der Verstärkung dieser Seide angewandten Verfahren berücksichtigt werden. Man kann in gleicher Weise Nitroseide und Kupferseide behandeln, für jede Seidequalität sind die Details der Stenosage etwas verschieden, wenn auch im großen und ganzen die Behandlung durch Formol die gleiche ist. Es sei nun zuerst die Stenosage in der Trockentrommel unter Atmosphärendruck oder im Vakuum besprochen und sodann die Stenosage im Bad. Bei dem ersten Verfahren wird die vorher mit Natriumhypochlorit gebleichte Viskoseseide, nachdem sie ein Natriumbisulfitbad passiert hat, gewaschen und getrocknet wurde, in einem Formolbad imprägniert, welches folgende Zusammensetzungen besitzt:

Formol (40% CH_2O) . .	20—25 kg
Milchsäure (80%)	5 „
Kalialaun	4 „
Destill. Wasser	75—70 „

Die Imprägnierung erfolgt in einer besonderen mit Ebonit ausgekleideten Zentrifugaltrockenmaschine. Es wird nun soviel von der Imprägnationsflüssigkeit verjagt, daß der Faden nur mehr soviel davon enthält, als sein eigenes Gewicht beträgt, d. h. ursprüngliche 100 kg trockene Faden sollen nach der Imprägnierung 200 kg wiegen. Nach 12 Stunden bringt man die Fadenstränge in ein hermetisch verschließbares Gefäß auf Garnwinden, die derartig in dem Gefäß angeordnet sind, daß sie durch Rotation in Bewegung gesetzt werden können, in der Weise, daß die Stränge nicht durcheinanderkommen. Um die Trocknung zu beschleunigen, ist in dem Gefäß eine mit Schwefelsäure von 65 oder 66° Bé gefüllte Schale angebracht. Dann wird der Autoklave geschlossen und das Trockengefäß auf etwa 60° erwärmt, während der 6 oder 8 Stunden dauernden Trocknung werden die Garnwinden bewegt. Sobald die Stränge trocken sind, werden die Fäden gewaschen, man zieht sie durch ein Seifebad, das 5 g Seife auf ein Liter weiches Wasser enthält, spült sie und läßt sie dann eine Lösung von 10 g Milchsäure pro Liter Wasser passieren. Man wringt die Stränge aus und trocknet sie an der Luft oder mäßiger Temperatur. Beim Trocknen im Vakuum verwendet man eine entsprechende Apparatur und erhitzt nur auf 30 oder 40° C. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß man bei niedrigerer Temperatur arbeiten kann und die Fäden elastischer bleiben. Außerdem werden die Nachteile, die durch die Belästigung der Arbeiter durch die Formolentwicklung entstehen, vermieden.

Bei der Stenosage im vollen Bad taucht man die Viskoseseidestränge in ihr 5-faches Gewicht eines Azetonbades, von der Zusammensetzung:

Azeton (56—58° C.)	100 kg
Formol (40% CH_2O)	5 „
Schwefelsäure von 66° Bé. . .	0,05 „

Die Operation wird in einem Autoklaven aus Aluminium oder Kupfer durchgeführt, welche durch heiße Wasserzirkulation auf etwa 60° C. erwärmt und 6—8 Stunden auf dieser Temperatur gehalten wird. Nach dem Erkalten läßt man den Ueberschuß des Imprägnierungsbades abfließen, schließt hermetisch ab und evakuiert, um das Azeton vollständig zu verdampfen und die Stränge zu trocknen. Das Azeton wird aufgefangen, umdestilliert und kann dann wieder verwendet werden. Die Seidenstränge werden dann wie oben beschrieben, gewaschen, im Seifenbad behandelt, gespült, durch Milchsäure gezogen, ausgerungen und an der Luft getrocknet. Die so behandelten Viskoseseidenfäden sind im feuchten Zustand mehr als doppelt so fest wie vor der Behandlung. Die Elastizität dagegen nimmt merklich ab, wenn die Stenosage unter Atmosphärendruck geführt wird, sie bleibt aber vollständig erhalten, wenn man im Vakuum und bei niedriger Temperatur trocknet. Die Gewebe können stenosiert werden durch ein analoges Verfahren wie dasjenige, das seit langem beim Färben mit Anilinschwarz verwendet wird.

Wie bereits mehrfach erwähnt, ist die Haupteigenschaft der nach dem Eschalier-Verfahren mit Formaldehyd behandelten Viskoseseide ihre Widerstandsfähigkeit im feuchten und trockenen Zustand. Es ist dadurch möglich, die künstliche Seide für viele Fälle anzuwenden, wo sie bisher ihrer Brüchigkeit wegen ausgeschlossen war. Vom praktischen Standpunkt wichtig ist auch, daß die so behandelten Seiden selbst kochenden Alkalilösungen standhalten. Es scheint, daß die mit Formaldehyd behandelten Seidefäden weniger durchlässig für Wasser werden und sich den Zelluloseestern nähern. Dem widerspricht aber die Widerstandsfähigkeit gegen Alkali, da die Nitro-, Benzosäure-, Ameisensäure- und Essigsäureester der Zellulose durch Alkali zersetzt werden. Nitrierte Chardonnetseide wird durch Alkali dissoziiert, ihre Widerstandsfähigkeit im feuchten Zustand ist aber der der Viskoseseide vergleichbar. Das gleiche gilt für Zelluloseazetatseide. Berücksichtigt man die hauptsächlichsten Eigenschaften der Formale, so sieht man, daß die stenosierte Seide sich vollständig wie ein Zelluloseformal verhält. Die Formale können als Oxyester $CH_2{<}^{OR}_{OR}$ angesehen werden; die meisten sind unlöslich im Wasser und werden durch Aetzalkalien und Alkalikarbonate nicht angegriffen. Säuren zersetzen sie unter Trioxymethylen- oder Formaldehyd-Bildung. Diese Reaktion benutzt man, um in den behandelten Seiden das Formol nachzuweisen und zu bestimmen. Die stenosierte Viskoseseide verhält sich gleichzeitig wie ein Ester und wie ein Formal.

Beim Färben verhalten sich die behandelten Seiden anders wie die nicht stenosierten. Während die gewöhnliche Viskoseseide gierig die meisten der direkten Farbstoffe absorbiert wie die merzerisierte Baumwolle oder die Hydrozellulosen, färbt sich die stenosierte Viskoseseide mit denselben Farbstoffen nur schwer an, die erhaltenen Nüancen sind viel heller und oft ungleichmässig. Es scheint, daß die Farbstoffe an der Oberfläche der Faser abgleiten und daß die Absorption zum großen Teil aufgehoben ist. Dies gilt im allgemeinen für alle Zelluloseester; nitrierte Chardonnetseide und Zelluloseazetatseide färben nur schwer oder garnicht an mit substantiven Farbstoffen. Eschalier schlägt vor, die stenosierten Seiden zuerst durch ein Alkalibad zu ziehen und dann mit Natriumhypochlorit zu behandeln; die Widerstandsfähigkeit geht dadurch nicht verloren, die Seide färbt sich aber mit Benzidin- oder Diaminfarbstoffen dunkler und gleichmäßiger an. Man kann sogar diazotierte schwarze Farben erzielen. Schwefelfarbstoffe und speziell Immediat- oder Katigenschwarz geben gleichfalls tiefe Töne, auch Indanthrenfarben sind anwendbar. Trotz der Vorbehandlung werden die stenosierten Seiden aber zuweilen unregelmäßig angefärbt; ich habe daher die Färbemethoden untersucht, die die besten Resultate bezüglich der Gleichmässigkeit und Tiefe der Färbung geben. Die besten Resultate erhält man mit Beizenfarbstoffen, Anilinschwarz, den direkt aus der Faser gebildeten Farben und Blauholzschwarz. Eine Versuchsreihe wurde auch mit Alizarinfarbstoffen durchgeführt und gab vorzügliche Resultate. Man läßt die Seide zuerst durch eine Gerbsäurelösung (10 g auf 1 Liter Wasser) gehen und trocknet, dann beizt man in einem Kalialaunbad (10 g pro Liter) und trocknet ebenfalls. Die gebeizte Faser wird gewaschen und dann gekocht, bei Siedetemperatur mit dem gewünschten Alizarinfarbstoff gefärbt, in Mengen, die je nach der gewünschten Nüance gewählt werden müssen. Durch Beize mit Gerbsäure und Chromalaun oder den anderen üblichen Beizen erhält man bei Anwendung der Alizarinfarbstoffe eine reiche Farbenskala von glänzenden, tief und dauernd gefärbten Nüancen, so wurden Alizarinrot, Alizarinblau, Alizarinorange, Granat, Violet, Lila, Indigogrün, Gallapfelviolet, usw. verwendet. Anilinfarben geben gleichfalls glänzende Färbungen auch in hellen Tönen (man beizt mit schwachen Tanninlösungen von 5—10 g im Liter, trocknet und zieht dann durch ein Bad von milchsaurem Antimon; nach dem Spülen färbt man bei 80° C. oder bei Siedetemperatur mit dem Anilinfarbstoff in der üblichen bei Baumwolle angewandten Methode). Gute Erfolge wurden erzielt mit Rhodaminen, Phthaleinen, Fuchsinen, Auraminen, Anilingrün, Anilinblau, Anilinviolet usw. Anilinschwarz gibt sehr schöne Färbung mit stenosierter Seide. Die direkt auf der Faser gebildeten Farbstoffe, B-Natriumnaphtholat oder die Farben der Paranitranilin-Reihe verhalten sich wie bei Baumwolle, die Nuancen sind sehr gleichmäßig, der Glanz wird aber etwas geschwächt

infolge des auf der Faser sich bildenden Niederschlages. Blauholzschwarz oder analoge Farbstoffe geben vielleicht die besten Resultate mit stenosierter Seide. Man verfährt im allgemeinen wie folgt: Der Blauholzextrakt, das Brasil, das Haematin oder andere analoge Pflanzen-Farbstoffe werden gelöst und verdünnt in einer Lösung von schwefliger Säure, Natriumbisulfit oder Hydrosulfit. Die klare Flüssigkeit wird rasch filtriert und dient als Farbbad. Man taucht nun die Seide in dieses Bad und imprägniert sie stark, dann wringt man aus und läßt einige Zeit an der Luft ausgebreitet liegen, bis die Oxydation einsetzt und die Nuance zu entwickeln beginnt. Dann bringt man die Fäden in ein Bad von ammoniakalischem Kupferoxyd oder von leicht mit Ammoniak alkalisch gemachtem Bichromat. Die Farbe entwickelt sich sofort; man drückt dann aus und läßt die Oxydation an der Luft vollenden. Nach 12—24 Stunden wäscht man, zieht durch ein Seifebad, spült und trocknet. Zur Verstärkung der Schwarzfärbung ist es oft zweckmäßig, zwei Färbungen vorzunehmen. Man zieht zuerst durch eine Haematinlösung, oxydiert an der Luft, entwickelt die Farbe in der ammoniakalischen Kupferlösung, oxydiert an der Luft, wäscht und trocknet. Dann zieht man die Seide abermals durch das Haematinbad und wiederholt die genannten Operationen, zum Schluß wäscht man, behandelt im Seifebad, spült, wringt aus und trocknet. Das so erhaltene Schwarz ist tief glänzend, auch seifefest und widerstandsfähig gegen Alkali. Das Verhalten der künstlichen stenosierten Seiden bei der Färbung zeigt, daß man es mit einem wirklichen Zelluloseester zu tun hat und zwar mit einem Formalester, der durch Alkali nicht zersetzt wird. Dies wird durch die mikroskopische Prüfung noch bestätigt.

Das verschiedene mikroskopische Verhalten der gewöhnlichen Viskoseseide und der stenosierten Seide sowie die mikrochemischen Reaktionen dieser Seiden bei Einwirkung von merzerisierter Kalilösung, bei der Reaktion mit in Jodkalium gelöstem Jod, bei der Färbung mit Ruthenrot und bei der Färbung mit Methylenblau sollen hier nur kurz erwähnt werden.

Um die Gegenwart von Formol in der behandelten Faser nachzuweisen, kann man sich der Phloroglucinreaktion bedienen; man behandelt die Fäden mit Aetzkali, wäscht, taucht in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, spült, und tränkt dann die Faser mit einer wässerigen, schwach mit Natriumhydroxyd alkalisch gemachten Phloroglucinlösung. Die Gegenwart von freiem Formol zeigt sich durch eine schwache Lachsrosafärbung der Faser. Auch des Phenylhydrazinchlorhydrat kann zum Nachweis des Formols in der Faser dienen. Man behandelt das Gewebe wie vorhin und zieht dann durch eine Lösung von 10 g $C_6H_5NH-NH_2 \cdot HCl$ im Liter; man drückt aus, und bringt auf die mit dem Phenylhydrazinchlorhydrat imprägnierte Faser etwas Natriumnitroprussitlösung und Kalilauge. Blaufärbung deutet auf freies Formol.

Um sicher das gebundene Formol nachzuweisen, habe ich andere analytische Verfahren angewandt. Man scheidet das Formaldehyd oder Trioxymethylen, das sich an der Faser im freien Zustand fixiert haben kann, ab, indem man das Gewebe unter Druck in destilliertem Wasser kocht. Man erhält auf diese Weise eine Abtrennung des nichtgebundenen Trioxymethylens. Man wäscht und kann dann in der destillierten Flüssigkeit die oben erwähnten Formolreaktionen anwenden. Die gewaschene Faser wird mit einer Lösung behandelt, die im Liter 50 g Schwefelsäure von 66° Bé enthält neben etwas Natriumsulfat. Man destilliert dann etwa $^8/_{10}$ der Flüssigkeit über, in diesem Zeitpunkt ist die Seide vollständig gelöst und hydrolisiert. Das Destillat muß bei der Behandlung mit Phloroglucin oder Phenylhydrazin die Lachsrosa oder Blaufärbung geben.

Zur Bestimmung des Formols im Destillat bedient man sich seiner reduzierenden Eigenschaften gegen ammoniakalisches Silbernitrat. Die Silberlösung stellt man her, indem man 10 g $AgNO_3$ in 100 ccm destilliertem Wasser löst; dann löst man 10 g NaOH in 100 ccm Wasser, mengt die beiden Lösungen und fügt soviel Ammoniak hinzu, daß der gebildete Niederschlag sich wieder löst. Man bestimmt das Formol in 100 ccm des mit NH_3 neutralisierten Destillats, indem man 25 ccm der Silberflüssigkeit hinzufügt. Es fällt schwarzes metallisches Silberpulver aus, dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und geglüht. 216 g Silber entsprechen 30 g Formol.

Die nach der Eschalierreaktion behandelten Zellulosen und Kohlehydrate absorbieren verschiedene Mengen Formaldehyd, je nach der Konzentration des Bades und der angewendeten Temperatur. Bei hohen Temperaturen wird die künstliche Seide brüchig und verliert ihre Elastizität. Diesem Uebelstand wurde abgeholfen durch Trocknen bei niedrigerer Temperatur und im Vakuum. Hierbei wird nur das Wasser verdampft. Die absorbierte Formolmenge scheint umso größer zu sein, je stärker die Zellulose hydriert ist. Hydrozellulose und Oxyzellulosen absorbieren mehr und werden sehr hart. Besonders die denitrierte Chardonnetseide wird beträchtlich hart durch die Stenosage. Die Formolabsorption kann in gewissem Maße als Maß des Hydratationsgrades dienen.

Die Formaldehydreaktion mit künstlichen Seiden und Zellulosen bestätigt die Xanthoreaktion von Cross und Bevan, d. h. daß diese Kohlehydrate den Alkoholen ähnlich sind. Die Formaldehydwirkung ist ein wichtiger Beitrag zur Chemie der Zellulosen und gestattet es, die Forschungen über die Konstitution der Zellulose fortzusetzen.

Die Fällbäder für die Herstellung von Viskoseseide.

Von Dr. Karl Süvern, Berlin-Lichterfelde.

Verschiedene Anfragen aus technischen Kreisen über Einzelheiten in der Fabrikation künstlicher Seide aus Viskose ließen es angezeigt erscheinen, in übersichtlicher Form einen wichtigen Teil dieser zur Zeit großes Interesse habenden Fabrikation, das Fällen der künstlichen Fäden, zusammenzustellen. Die nachfolgenden Angaben stammen zum größten Teil aus der Patentschriftenliteratur, die sonstige Literatur bietet zu dem fraglichen Thema nur sehr wenig. Ich glaube, daß die Zusammenstellung der einzelnen Verfahren nach ihrer zeitlichen Aufeinanderfolge die Uebersichtlichkeit am besten wahrt.



Laufende Nr.	Name und Ort	Patente	Inhalt	Bemerkungen
1.	Charles Henry Stearn, Westminster	D. R. P. 108511 Kl. 29b vom 18. X. 1898, brit. Pat. 1020/1898, österr. P. 16112, schweiz. P. 19135, amerik. P. 622087	Viskose wird durch ein Bad von Ammoniumsalzen, besonders Chlorammonium von 1,050—1,060 spez. G. gefällt. Der Faden ist nicht klebrig, kann rasch ausgezogen und sofort verzwirnt und aufgespult werden. Er wird mit kochender Chlorammoniumlösung nachbehandelt, gewaschen, mit Sodalösung gekocht, mit Natriumhypochlorit gebleicht, gewaschen, gesäuert und unter Gespannthalten getrocknet. Es wird zunächst ein Xanthogenatfaden erzielt, der in den Zellulosefaden umgewandelt wird.	Die brit. P. 1021 u. 1022/1898 desselben Erfinders betreffen dasselbe Verfahren für die Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen und für Films, Blätter usw.
2.	Ch. H. Stearn in Westminster und Frank Trist Woodley in Plumstead	Brit. P. 2529/1902, amerik. P. 725016	Durch Aussalzen oder Behandeln mit schwachen Säuren, Wiederauflösen in Alkali, 1—3tägiges Aufbewahren bei 15—20° C. vorbereitete Viskose wird durch Schwefelsäure von 9%, Salzsäure von etwa 7%, Essigsäure von 10 bis 20% bei 10—20° C. oder dissozierbare Verbindungen wie Aluminium- oder Chromsulfat gefällt. Die Fällung besteht aus Zellulose.	
3.	Vereinigte Kunstseide-Fabriken Akt.-Ges. Kelsterbach	Brit. P. 17503/1902, franz. P. 323474, amerik. P. 724020	Der mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure, z. B. einem Bade aus 10% Schwefelsäure und 90% Wasser gefällte Faden wird durch Sulfhydrate, Sulfide oder Bisulfide von ausgeschiedenem Schwefel befreit.	Die Angaben der Patentschriften lassen schließen, daß ein Zellulosehydratfaden entsteht.
4.	Ch. H. Stearn, Westminster	Brit. P. 7023/1903, franz. P. 330753, amerik. P. 716778	Viskose von der Formel $C_{24}H_{39}O_{2}CS_{2}Na$, die durch 7 Tage langes Stehen von Viskose mit Natronlauge bei 15,5° C. erhalten wird, wird durch Neutralisieren des Alkalis mittels z. B. Ammoniumsulfats gelatinös gefällt, die Fällung wird zur Zersetzung der Viskose erhitzt und schließlich 1 Stunde mit Dampf von etwa 100° C. behandelt. Danach wird gewaschen und zur Erzielung von Glanz unter Spannung getrocknet.	
5.	Fürst Guido Henckel von Donnersmarck in Neudeck, O.-Sch.	D. R P. 152743 Kl. 29b v. 2. VII. 1903, österr. P. 16112, franz. P. 334515, brit. P. 16604/1903, (Ch. H. Stearn und Ch. Fred Topham)	Die aus einem Ammoniumsalzbade kommenden Fäden läßt man vor dem Verspinnen die Lösung eines Metallsalzes durchlaufen, welches mit Alkalisulfiden oder Hydrosulfiden unter Bildung eines unlöslichen Sulfids reagiert, z. B. eine 10%ige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul oder von Zink- oder Manganoxydulsalzen. Das auf den Fäden gefällte Metallsulfid verhindert das Zusammenkleben der Fäden, es wird nachträglich durch verdünnte Säure entfernt.	
6.	Derselbe	D. R. P. 153817 Kl. 29b v. 28. I. 1904, Zus. z. D. R. P. 152743 v. 2. VII. 1903	Das vorstehende Verfahren wird in der Weise ausgeführt, daß man das Metallsalz direkt dem Ammoniumsalzbade zusetzt.	
7.	Dr. Max Müller in Altdamm	D. R. P. 187947 Kl. 29b v. 2. V. 1905, österr. P. 33678, schweiz. P. 42306, brit. P. 10094/1906, franz. P. 365776, amerik. P. 836452	Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte langsam, in der Wärme unter schädlicher Gasentwicklung. Auch konzentrierte Schwefelsäure ist ungeeignet. Brauchbar ist verdünnte Schwefelsäure, deren Verdünnungswasser durch Salzzusatz unschädlich gemacht ist, z. B. ein Bad aus 40 kg Natriumbisulfat in 60 kg Wasser, dem 7 kg Schwefelsäure von 66° B. zugefügt sind. Der Faden besteht aus Zellulosehydrat.	
8.	Ch. A. Ernst in Lansdowne	Amerik. P. 792888 vom 20 VI. 1905	Fällbad aus Holzgeist, Essigsäure und Natriumazetat; die völlige Umwandlung der Viskose wird bewirkt durch Holzgeist und Eisessig.	
9.	Derselbe	Amerik. P. 798027 vom 22. VIII. 1905	Als Fällbad dient Natrium- oder Ammoniumbikarbonat, zusammen mit Ammoniumsulfat. Die Umwandlung in Zellulosehydrat geschieht durch Ammoniumsulfat.	
10. 11.	Derselbe	Amerik. P. 808148 und 808149 vom 26. XII. 1905	Fällbad aus Ammoniumsulfat und Natriumbisulfit.	
12.	S. Pissarev	Franz. P. 357056, brit. P. 16583/1905, österr. P. 29835	Als Fällmittel dienen Salze organischer Basen, z. B. von Anilin, Naphthylamin Pyridin.	
13.	Ch. N. Waite in Lansdowne	Amerik. P. 816404 vom 27. III. 1906	Fällbad aus gesättigter Natriumbisulfitlösung mit 10% am Gewicht gesättigter Ammoniumsulfat- oder Kochsalzlösung.	
14.	Derselbe	Amerik. P. 849823 vom 9. IV. 1907	Gesättigte Bisulfitlösung wird bei 60° C. angewendet und die Fäden werden gedämpft. Die Hitze zersetzt die Viskose und die schweflige Säure neutralisiert das Alkali.	
15.	Société française de la Viscose	Franz. P. 361319, brit. P. 8045/1906	Ein Verkleben der Viskose beim Verspinnen wird dadurch verhindert, daß der Viskose Kalium- oder Natriumsilikat oder -aluminat oder ein anorganisches kolloidales Oxyd zugesetzt wird, welches mit den schwefelhaltigen Nebenprodukten kein in Alkalien unlösliches Sulfid liefert. Die Zusammensetzung des Fällbades selbst ist nicht angegeben.	
16.	Ch. A. Ernst, Lansdowne	Amerik. P. 863793 vom 20 VIII. 1907	Alkalische Viskoselösung wird durch Natriumbisulfitlösung gefällt und der Xanthogenatfaden durch längere Behandlung mit Natriumbisulfit in den Zellulosefaden übergeführt.	
17.	Derselbe	Amerik. P. 896715 vom 25. VIII. 1908	In Alkali gelöste und durch Säure annähernd neutralisierte Viskose wird durch ein Koagulationsbad(?) in Form eines Xanthatfadens gefällt, der aufgespulte Faden wird durch längeres Behandeln mit Bisulfit in einen Zellulosefaden übergeführt.	
18.	S. Courtauld & Co., Ltd., London und L. P. Wilson, Coventry	Brit. P. 21405/1907	Mineralsäure oder ein Gemisch von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure) mit oder ohne Salz oder Salze mit Glykose oder anderen Zuckern als Fällbad.	
19	Vereinigte Kunstseide-Fabriken Akt.-Ges. in Kelsterbach	D. R. P. 200023 Kl. 29b v. 23. IV. 1907, österr. P. 37137, brit. P. 8742/1908, franz. P. 389284	Viskose, die mit Aluminium- oder Chromsalzen behandelt ist, wird nach dem Lösen in Natronlauge durch Mineralsäuren gefällt.	



Laufende Nr.	Name und Ort	Patente	Inhalt	Bemerkungen
20.	Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Elberfeld	D. R. P. 240846 Kl. 29b v. 26. IX. 1908, brit. P. 5595/1908, (Courtauld und Wilson), schweiz. P. 43016 (Wilson), franz. P. 394586 (Soc. franç. de la Viskose), Amer. P. 970589 (Wilson)	Als Fällbad wird eine Lösung von Säure mit Salzen (Ammonium- oder Magnesiumsulfat) und organischen Stoffen (Glykose, mehrwertige Alkohole, Fettsäuren) verwenden. Die organische Substanz soll die Oxydation des Schwefelwasserstoffs verhindern.	
21.	Pinel Frères	Franz. P. 400577	Verdünnte Säuren mit einer nicht kristallisierenden organischen Verbindung dienen als Fällmittel.	
22.	A. Pellerin	Franz. P. 417568, brit. P. 15752/1910	Unter Zusatz von Glyzerin, Glykose oder anderen Stoffen mit alkoholischen Funktionen hergestellte Viskose wird (durch viele feine Oeffnungen) in Schwefelsäure von 20° B. gepreßt.	
23.	S. Courtauld u. S. S. Napper	Brit. P. 406/11, franz. P. 434501.	Fällbad aus Schwefelsäure, Glykose, Natrium- und Ammoniumsulfat und einer geringen Menge Zinksalz.	
24.	J. C. Hartogs, Amsterdam	D R. P. 237744 Kl. 29b v. 19. VIII. 1910, franz. P. 432400	Viskose wird durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, die mit Oelsäure überschichtet ist. Man überläßt die Fäden einige Zeit sich selbst, wodurch sie vollständig fixiert werden, ohne daß die Einzelfäden aneinander kleben. Dann wird die Oelsäure durch z. B. Benzol oder Sodalösung entfernt.	
25.	J. E. Brandenberger. Thaon les Vosges	Franz. P. 436188, brit. P. 24045/1911	Fällbad aus löslichen Thiosulfaten.	
26.	A. Boisson	Franz. P. 436590	Zur Fällung dient Natriumbisulfatlösung bei etwa 60°. Das Bad kann Natriumsulfat enthalten, aber keine Säure. Zur Nachbehandlung dient dasselbe Bad bei gewöhnlicher Temperatur oder ein Bad von Schwefelsäure oder Salzsäure.	
27.	Derselbe	Zus. 15413 z. franz. P. 436590	Als erstes Bad dient ein beliebiges Sulfat, auf welches ein Bad aus einer von Schwefelsäure verschiedenen Säure folgt.	
28.	Vereinigte Kunstseide-Fabriken Akt.-Ges. in Kelsterbach	Franz. P. 438718	Ameisensäure mittlerer Konzentration, event. zusammen mit Salzen, fällt Zellulosehydrat. Es wird z. B. gesättigte Salzlösung mit so viel Ameisensäure des Handels versetzt, daß das Bad im Liter 200 g HCOOH enthält.	
29.	Dieselbe	Franz. P. 443621	Gesättigte Salzlösung mit 1—5% Schwefelsäure fällt einen Xanthogenatfaden, der durch Erhitzen oder Behandeln mit Sulfhydrat oder Kochsalz in den Zellulosehydratfaden verwandelt wird.	
30.	A. K. Semenov		Ein Gemisch von Alkohol mit Schwefelsäure, das 10% Säure enthält, dient als Fällbad.	Vgl. Revue générale des matières colorantes, 1. VII. 1912, Seite 186.

Papierstoff- oder Zellstoffgarne.

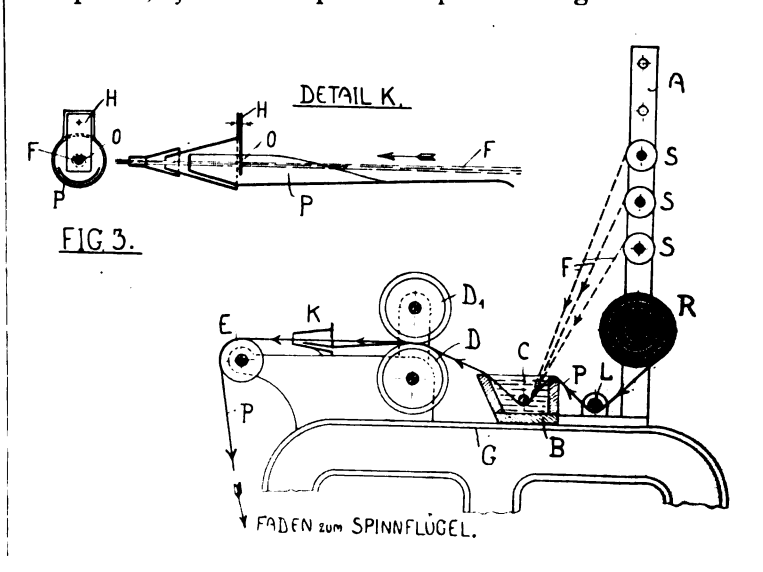
Von Josef Sponar, k. k. Fachschullehrer.

(Fortsetzung.)

Außer auf diesem normalen Wege bemühte man sich auch schlechtere oder besondere Sorten von Rohmaterialien der Benützung zuzuführen und kam da auf verschiedene Gedanken.

Prof. Zanetti aus Catania (Italien) hat schon vor Claviez sehr dünne Seidenpapiere in 2—3 mm breite Streifen geschnitten und dieselben direkt trocken zu feinen Garnen gedreht. Diese Gespinste finden bei der Erzeugung von Wachszündhölzchen, Glühstrümpfen usw. Verwendung. Ebenso wurden schon zu dieser Zeit verschiedene Materialien unter Nitschelung dem Gebrauche zugeführt. — Friedrich Fischbach in Wiesbaden[1]) erzeugt Papierfaden, die er entsprechend metallfarben präpariert und welche als Ersatzstoffe für Gold- und Metallfaden in Kette und Schuß dienen sollen. Sie werden ohne Drehung benützt. Statt solcher Faden dürfte sich das neue Bayko-Garn (besprochen in Nr. 6, Jahrgang 1912, unserer Zeitschrift) der Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer & Cie. in Elberfeld, besser eignen. (Baumwollgarn erhält durch Behandlung mit Zelluloseazetatlösungen metallähnlichen Charakter. Es ist äußerst wetterbeständig.)

Ein wesentlich anderer Versuch ist Garn aus Papierstreifen mit einer Textilfadenseele zu erzeugen. Für diesen Fall sind schon einige Patente vorgeschlagen und praktisch ausgeführt worden. Ich greife davon die weniger bekannte und neuere Erfindung der Société anonyme des corderies franco-anglaises in Alfortville (Frankreich) heraus, deren Erklärung die Figur 3 ergänzt. Von den auf den Spulengatter A befindlichen Spulen S mit Textilmaterial F (Wolle, Hanf u. dgl. m.) erhalten mehrere, hier zum Beispiel 3, je eine Papierbandspule R zugereiht. Die





[1]) Friedrich Fischbach, ab 1898, Verfahren zur Herstellung verwebbarer und verstrickbarer Papierfaden.

Faden werden unter einem Glasführungsstabe C in der Anfeuchtwanne B zugeführt (letztere kann auch die bekannten Zugabemittel beigemischt erhalten) und im weiteren Verlaufe von dem Walzenpaare D und D_1, welche zwecks Wasseraufsaugung mit Filz überlegt sind, angezogen und dem Vereinigungskonus übermittelt. Hiebei ist nur die untere Walze (D) angetrieben und zwar mittels auswechselbarem Getriebe, wegen eventuellen Geschwindigkeitsänderungen. Wie aus dem Detaile K zu ersehen ist, wölbt sich im Hohlkonusse das Papierband P allmählich immer mehr und mehr zusammen und hüllt die inneren Faden drehend ein. Damit die Füllfaden F genau in der Mitte verbleiben, müssen dieselben vor Eintritt in den Konus eine Oeffnung O der Platte H passieren. Die Oese O ist für verschiedene Stärken auswechselbar. Das so gedrehte, sagen wir wieder Vorgarn, bedarf nunmehr nur einer Art Zudrehung, was mit Zuhilfenahme der schon mehrfach zitierten Flügelspinneinrichtungen geschieht. Die weiteren Maschinenteile sind spezialisiert und ähnlich dem Flachsspinnstuhl gehalten. G ist die vertikale Gestellwand.

Zum Schluße dieser Beispiele führe ich noch ein Verfahren an, das zur Herstellung von haltbaren, stärkeren Papiergarnen aus minderwertigen Papiersorten, wie Packpapier etc., dienen soll. Einzuwenden wäre, daß die praktische Erfahrung lehrt, daß schlechte Papiersorten leicht brüchig werden und dann ein minderes Produkt geben, also diese Erzeugnisse schon im vorhinein nur auf einseitige und geringe Verwendung

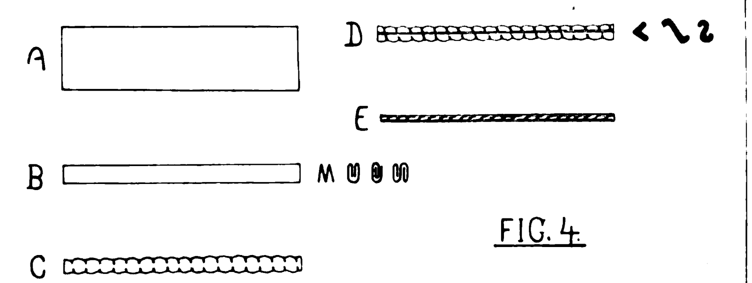


FIG. 4.

rechnen können. Die Erfinder Cuhel und Rozwoda bezeichnen das Garn als für Packleinwand, Schuß für Teppiche usw. gut brauchbar und betonen die natürliche Billigkeit gegenüber Jute und Abfallgarne. Der eingehaltene Vorgang bespricht zuerst die Erzeugung von Vorgarn, welches sodann allein oder mit irgend einem Füllstoff tierischer, pflanzlicher oder mineralischer Herkunft versponnen wird. Hiezu die Figur 4 mit den Phasen A—E. Man schneidet vorerst das Rollenpapier in schmale Streifen nach Art 4A und überzieht diese vorteilhaft mit einem Klebstoff. Diese Streifen werden sodann gefaltet (doubliert), wie es die Querschnitte bei Figur 4B verschiedenartig zeigen, und hierauf nach Zeichnung 4C an den Längsrändern wellenartig eingeriffelt. Man erreicht dadurch größere Spinnfähigkeit und Geschmeidigkeit des Papierbandes. Weiters folgt ein Einbiegen und Eindrücken in der Längsrichtung, damit Elastizität erzeugt wird und beim Spinnen das Reißen hintangehalten werde. Veranschaulicht ist das Resultat mit der Skizze 4D und den 3 Querschnitten, die einige Längseinbiegungen ersichtlich machen. — Detail E verbildlicht einen fertigen Faden. Zum Halten, Riffeln und Eindrücken werden geeignete Walzeneinrichtungen benützt (siehe Detaile II und III bei der Figur 3). Am besten wird diese Vorarbeit gesondert durchgeführt.

Wie eingangs erwähnt, kann jetzt das Vorgarn für sich versponnen werden. Verlangt man nach dem 2. Falle stärkere Garne, so ist die Vorarbeit folgende: auf dem mit Klebstoff bestrichenen Papierbande (4A) wird das sortierte Füllungsmaterial aufgelegt oder aufgestreut und sodann der weiteren Behandlung wie in den Phasen 4B bis 4E zugeführt. Effektvoll wirkt es dann, wenn die Auflage so erfolgte, daß nach dem verschiedenen Legen, die Zusatzmaterialien nach außen liegend den Faden verschönen. Benützbar sind: von den tierischen Produkten Wollabfälle, Fadenenden der Weberei, schwer verspinnbare Tierhaare, Abfälle der Appretur (Scher- und Rauhhaare) etc.; von den pflanzlichen Fasern z. B. Baumwollabfälle, Baumwolle-Fadenenden, Flachs- und Hanfabfälle, Watte, Scher- und Rauhhaare, Holzfasern, Torf, Stroh usw.; von den mineralischen Stoffen endlich Asbestfasern, Zement u. dgl. Wie zu ersehen, sind dies lauter Stoffe, deren direktes Verspinnen schwer möglich ist, die große Verluste ergeben möchten oder im günstigsten Falle noch für äußerst starke Garne zulässig sind. Es ist allerdings zu befürchten, daß das aufgetragene Material sich leicht abschaben wird, besonders an den Kantenstellen, was sich bereits bei der Drahtgebung durch ungleich aufgetragene Stellen zeigen und unschönes Aussehen hervorrufen dürfte. Wir werden noch zu einer günstigeren Lösung kommen. Ersparnis ist noch zu erzielen, wenn verschiedene Papierstreifen übereinander gelegt und gefaltet werden, wobei darauf zu achten ist, daß bei der Zudrehung die Papierstreifen besserer Qualität nach außen zu liegen kommen.

Unter dem gleichen Abschnitte gehören auch die Versuche, die Leinweber mit seinen Patenten anstrebte und die der Kürze halber hier nur namentlich angeführt sind.[1]) Sie wurden von der Altdammer Patentspinnerei angekauft. Er hat übrigens auch noch andere Verbesserungen erfunden.

Zur selben Zeit, wo diese Versuche einsetzten, war auch ein zweites Hauptverfahren gleichlaufend im Ausbaue, welches von dem Grundgedanken ausging, nicht sofort fertiges Papier zu verwenden, sondern den Papierstoff, der dann auf der feuchten Papierbahn oder auf dem Papiermaschinensieb in schmale Streifen geteilt wird, zu benützen; letztere werden von der Papiermaschine weg auf Rollen gewickelt. Das Verspinnen kann dann ähnlich wie erörtert ausgeführt werden. Benützt man den in Plattform erhältlichen Halbstoff, so wird derselbe vorerst aufgeweicht, sodann auf Holländern behandelt und weiters gleich dem vorstehenden Papierstoff verarbeitet. Die anfänglichen Schwierigkeiten wie die Teilung der breiigen Masse sind heute glücklich überwunden und sind die gewonnenen Papierstreifen verhältnismässig gleich, somit auch der Faden gleichmäßig. Dieser Fabrikationszweig bedingt genaue Kenntnis der Papiererzeugung und wird besonders dort, wo die Papiererzeugung und Spinnerei rationell betrieben werden auf einen leichter erreichbaren günstigen Erfolg hinweisen. Man glaubte so billiger zu arbeiten, da doch ein Arbeitsprozeß in den anderen übergreift; es ergab jedoch die Praxis, daß in der Hauptsache das Gegenteil der Fall ist und wird daher wo nur möglich zur ersten Methode — das ist trockenem Schneiden — gegriffen. Uebelstände sind: daß durch die feuchte Teilung leichter Ungleichheiten vorkommen, daß sich mehr Ausschuß ergibt und daß ein Austrocknen der Papierrollen manchmal vorkommt. Trockene Streifen behindern ein gutes Ausspinnen, weshalb sie in den Feinzeugholländer zurückgeworfen werden müssen. Man hebt die Rollen deshalb in feuchten Räumen auf oder hüllt sie für kurze Zeit (über Sonntag) in feuchte

[1]) Leinweber, ab 1901, Verfahren zur Herstellung spinnbarer Faden und kurzen Fasern.

Derselbe, ab 1901, Fadenführer für Spinnmaschinen zum Verspinnen von Florbändchen für kurze Fasern.

Derselbe ab 1902, Vorrichtung zum Abführen von nebeneinander liegenden, aus beliebigen gut bestehenden Bändern oder Streifen.

Derselbe, ab 1903, Vorrichtung zum Zerschneiden von Papier- und Stoffbahnen mittels Schneidscheiben, die zwecks besseren Abziehens der Streifen Zwischenlagen aus weichem elastischen Material beigegeben haben usw.

Decken ein. Alles das kann man natürlich nicht in Paragrafe gliedern und vorschreiben, wenn man so und soviel investiert, wird ein solcher und solcher Erfolg, bei dieser und jener Einzelheit zu gewärtigen sein; höchstens kann man durch anleitende Beispiele eine Ansicht klarlegen. Von den vor zirka 8—10 Jahren als mustergültig vorgerechneten Aufstellungen sind mir einige bekannt, welche vollständig versagten, während andere, denen ein Mißerfolg vorgerechnet wurde, mit mehr Glück weiterarbeiten. Das ist natürlich örtlich und von den Umständen abhängig. Immerhin kann man daraus schließen, daß diese Industrie lebensfähig ist. Ich werde beim Schlußkapitel die verschiedenen Möglichkeiten besprechen und versuchen ein unparteiisches Uebersichtsfeld anzuführen.

Zur Besprechung des eigentlichen Verfahrens übergehend, verweise ich nochmals auf das Werk von Prof. E. Pfuhl, welches gerade bezüglich dieser Erzeugungsweise erschöpfend berichtet. Ich will in dem Folgenden nur das Wichtigste anführen und möglichste Kürzung vornehmen. — Nach Dr. Karl Kellner in Hallein[1]) wird die Rundung durch ein Frottierwerk entweder nach Bildung der Faserbreistreifen auf dem Siebe oder nach dem Verlassen desselben angestrebt. Die Teilung des Breies, welche nicht patentiert wurde, erfolgt durch eine Art Sieb, das in der Breitenrichtung streifenweise überdeckt ist. Das abfließende Wasser führt die Faserchen mit sich, wodurch letztere bandartig über den gelochten Abflußstreifen angeordnet werden. — Ein Jahr später wurde ein Patent von Gustav Türk in Bad-Gastein,[2]) angemeldet, welches für nachstehenden Vorgang gilt. Das vorbereitete Ganzzeug wird nach entsprechender Zuführung auf einen Streifensieb-Zylinder, in 3—10 mm breiten Streifen, an den Lochstellen abgesondert. Mit dem Zylinder rotierend werden die Streifen oben von einem endlosen Filztuche aufgenommen und durch eine Walzenpresse vom Wasser möglichst befreit. Sie werden von hier in geteilter Zahl je einem Nitschelzeuge behufs Rundung übergeben. Die Nitschelhosen bestehen aus Gummi und erhalten die bekannte Würgelbewegung. Nach der Nitschelung werden die gerundeten Vorgarnfaden in Kannen abgeleitet. Bezüglich der Kannen möchte ich erwähnen, daß sich solche aus Vulkan-Fibre am besten eignen, wenn sie auch die teuersten sind. Pappekannen sind nicht sehr dauerhaft und solche aus Blech erhalten bei unvorsichtigem Aufschlagen zu leicht Büge, aus denen dann das Vorgarn bei der Herausnahme hängen bleibt.

Vorerst wird nun das Vorgarn auf Holzwalzen, sog. Spulen, ähnlich wie bei der Streichgarnspinnerei durch hin- und herbewegte Fadenführer in Kreuzwindungen aufgewickelt. Diese Spulen werden sodann einer Maschine zwecks Enddrahtgebung vorgelegt. Die Konstruktion der letzteren ist wieder der einer Zwirnmaschine gleich, doch wird allein Ringdrosselung angewendet, da die Flügeldrehung für dieses feuchtweiche Vorgarn unverwendbar ist.

Bei einer Breite von $1^1/_2$ m können ungefähr 80 Bänder erzeugt werden. Stärkere Faden werden durch dickeren Brei, durch Auswechslung der Teilsiebzylinder oder durch Zwirnung erzeugt. Die Bauart Zylindersiebmaschinen konnte gegenüber den Langsiebmaschinen nicht recht aufkommen, da letztere ungefähr 5mal soviel leisten. Erwähnt sei an dieser Stelle noch das Patent von Rudolf Kron, jun.,[3]) welches Spulen in Schlauchkopsform behandelt und auch dessen Versuch statt Nitschelzeuge Trichter zu verwenden. Die letzte patentierte Neuerung[1]) bot wohl Anregung, doch keinen nennenswerten praktischen Erfolg.

Von einem weiteren Gesichtspunkte betrachtet erscheinen die Einrichtungen nach Rudolf Kron sen., Golzern-Grimma (welcher auch Teilnehmer der Patente des Sohnes ist) besonders anerkennenswert. Er nennt seine Erzeugnisse „Silvalin", welche Bezeichnung von Silva = Wald hergeleitet ist. Allgemein angeführt ist der Vorgang so eingehalten, daß das Ganzzeug als volle Stoffbahn auf die Langsiebmaschinen kommt und dort in mehr als hundert loser Streifen geteilt wird. Nach der Wasserabpressung wird soviel Dampf zur Trocknung zugeleitet, daß der Streifen noch gerade die für das Spinnen notwendige Feuchte besitzt. Endlich erfolgt die Aufwicklung auf Holzwalzen zu Sammelrollen. Nach dem Herausziehen der Spule teilt man die Papierrolle in entsprechend kleinere Teile, welche hierauf der Papierspinnmaschine zugeteilt werden. Als Konstruktion ist eine Ringspinnmaschine zu wählen. Vorteile: große Produktion, Wegfall der Nitschelung und Kanne. Als Detail-Neuheiten wären anzugeben: 1. Das Hauptpatent betreffs der Sammelrollen sieht die Aufwicklung unter Druck nebeneinander vor, während das I. Zusatzpatent die Erweiterung bringt, daß die Aufwicklung der Florbahn auch ohne vorherige Teilung geschehen kann, beziehungsweise das weitere II. Zusatzpatent noch dahin lautet, daß ein Anfurchen des Florbandes im naßen Zustande schon genügt, um später beim Abziehen die Teilung zu verursachen. Dies ist ein wesentlicher Vorteil, welcher den Uebelstand der Ungleichheit aufs mindeste herabdrückt. 2. Der Rollapparat als Aufwickelvorrichtung für feuchte Streifen. Von der Trockentrommel werden die noch teilweise feuchten Streifen durch einen vereinigenden Zulauf gezogen und über einer Wickeltrommel zugeführt. Wie bei den direkten Friktionsspulmaschinen liegen auf der letzteren Trommel die Holzspulen auf und werden durch Reibung mitgenommen. Auch der Umstand ist hier berücksichtigt, durch eine stellbare, schrägaufstehende Bahn den Andruck der Spulen regeln zu können, um dieselben mehr oder weniger fest zu bewickeln. Ebenso wurde bedacht, daß die Spule längs einer horizontalansteigenden Bahn ausweichen kann, die gleichfalls verstellbar ist. Letztgenannte hat am Ende eine Versenkung; fällt in dieselbe die Spule, so wird sie außer Bereich der Friktionstrommel gebracht und bleibt stehen. (Abstellung bei voller Spule.) 3. Der Furchenzieher bezweckt durch Wasserzuleitung, seitens angeordneter Kanäle oder Röhrchen, bis zum halbentnäßten Papierstoffbrei eine Bandteilung hervorzurufen. Der Druck ist bei dieser Anwendung gering, auch werden die Furchen geradlinig. Die verbliebenen verbindenden Faserchen trennen sich selbst beim Abwickeln. Das zugeleitete Wasser wird sofort wieder abgesaugt. 4. Es ist eine Liefervorrichtung für die von Sammelrollen, von Spulen oder aus Kannen abgezogene feuchte Bändchen vorgesehen. 5. Für das Drahtgeben wird eine eigene Ringzwirnmaschinen-Bauart vorgeschlagen, welche es erlaubt, Schlauchkops zu erzeugen, die einzeln abnehmbar sind. Letztere Maschine ist ratsam nur einseitig zu bauen, um eine bessere Uebersicht über die Sammelrollen zu erhalten und gestattet nach Fertigdrehung seitens des Ringes ein direktes Aufwickeln auf die Spindel oder auf eine Hülse, die später heraus genommen wird. Die so erhaltenen Schlauchkops können bekanntlich ohne Umspulen verwebt werden. Auch die weiteren Details sind der Eigenart der Papiergarne angepaßt. Für die Kettgarne sind gewöhnliche Bautypen verwendet und werden die so erzeugten gebräuchlichen

[1]) Dr. Karl Kellner, ab 1891, Verfahren zur Herstellung von Vorgarn aus kurzen Fasern, insbesonders aus Papierstoff.

[2]) Gustav Türk, ab 1892, Verfahren zur Herstellung von Vorgespinst aus Papierstoff.

[3]) Rudolf Kron, jun., ab 1901, Metallsieb für Papiermaschinen zur Herstellung schmaler profilierter Bänder und Schnüre aus Papierzeug, Zellstoff, Seiden, Asbest u. dgl. Fasern. — Hiezu ist auch ein Zusatzpatent begeben worden.

[1]) Rudolf Kron, jun., Vorrichtung zum Runden und Verdichten von schmalen Stoffstreifen aus kurzen Fasern und Bandtrichtern.



Kötzer nach dem Trocknen gehaspelt oder auf Kettgarnspulen umgespult. (Für das Scheren oder Schweifen.)

Die Trocknung der Kopse oder Kötzer kann auf gewöhnlichen Trockenhürden geschehen. Auf diesen werden die ersteren aufgeschichtet und muß Vorsorge getroffen werden, daß durch Heizkörper die Luft ständig warm gehalten wird und überdies ein ventilierender Abzug für die feuchte Luft, womöglich oben, eingebaut ist. Die in anderen Industrien gebrauchten Schnelltrockenapparate wären hier gleichfalls am Platze und unbedingt den vorgenannten wegen der Produktion schon allein vorzuziehen. Von den vielseitigen Konstruktionen, mögen sie nach dem Gegenstrom-Prinzip (das Trockengut wird entgegen dem warmen Luftstrom geführt) oder Gleichstrom (das Trockengut wird in der Richtung des Warmstromes bewegt) oder gar nach einer Kombination beider gebaut sein, wird eine Wahl leicht getroffen werden können, wenn man das Produktionsverhältnis und den Preis ins Kalkül zieht. Die für manche Textilmaterialien, zum Beispiel für Wolle usw., geltenden Vorsichtsmaßregeln brauchen hier wegen der indifferenten Eigenschaften nicht berücksichtigt werden.

Bisher waren die Papiergespinste fast ausschließlich reines Papier aus Holzstoff, Zellulose u. dgl. m., die je nach der Qualität entsprechende Festigkeit hatten. Sie haben im allgemeinen keine große Geschmeidigkeit und decken sich dann beim Verweben ungleichartig, so daß die Ware ungleich dicht erscheint. Man behilft sich häufig so, daß man ein Fadensystem sei es Kette oder Schuß aus einer Textilfaser wählt. Einen guten Effekt ergibt die Methode nach Emil Claviez in Adorf, welcher das Papier mit dem Vließe oder dem Flore aus Textilfasern vollständig vereinigt. Von einer Auftragung von Textilien auf fertiges Papier wurde schon gesprochen. Ebenso ist die Erzeugung von Verbandwatte bekannt, wo die Watteschichte mit der Papierbahn verbunden oder zwischen zwei Papierbahnen eingeschlossen ist. So dicke Schichten sind aber für das Verspinnen ungeeignet. Claviez begründet sein Patent in der Tatsache, daß er auf der Papiermaschine und vor dem Anfange des Papiermaschinensiebes die innige Vermischung einsetzen läßt. Ebenso kann die Vereinigung beider Teile später erfolgen, aber immer von den Trockenzylindern. Verbindet man das Vließ mit der fertigen Papierbahn (siehe Verfahren Cuhel und Rozvoda) so muß Papier und Flor erst befeuchtet, eventuell unter Leimung präpariert werden. Die Vereinigung wird aber nie so innig sein und sich für das Verspinnen immer ungeeigneter zeigen. Als Zugabematerialien kann man Baumwolle, Wolle, Leinen, Jute etc. nehmen und wird das Gespinst demgemäß später eine bedeutend höhere Festigkeit und Elastizität aufweisen. Auch wird beachtet werden müssen, daß beim Drahtgeben die Zuführung so geregelt wird, daß sich die Textilfasern mehr außen zeigen, damit der Faden ein textilähnliches Gepräge bekommt. Wenn auch mit dem Vließe bessere Materialien benützt werden, so wird immerhin gegen reine Textilstoffe eine bedeutendere Verbilligung sich zeigen. Auch spricht der Umstand noch mit, daß diese Vermischung schon deshalb Absatz findet, da die Möglichkeit geboten wird, auch feinere Garne in dieser Gattung erzeugen zu können.

Die Ausrüstung. Je nachdem nur Zellstoff benützt ist oder auch andere Textilfasern beigemengt wurden, kann man einen verschiedenen Effekt erzielen und Eigenschaften wecken beziehungsweise hervortreten lassen.

Das Färben und Bleichen erfolgt am besten im Rohmateriale und wird ähnlich wie beim Papier im Holländer vor der Streifenteilung vorgenommen. Kleinere Partien färbt und bleicht man auch im Strahne oder Kopse aus, besonders bei schönen hervortretenden Farben gibt man auf der Papiermaschine (Holländer) den Grundton und im Strahne beziehungsweise der Kopsform die Hauptfarbe. Echte teure Farben werden beim Ausfärben mit fertigem Garne, wegen der geringeren Aufsaugefähigkeit, billiger kommen und daher die Mehrarbeit vollauf ersetzen. Ebenso wird ein Imprägnieren hier angebrachter sein. Soll ein Garn ausgefärbt werden, das aus fertigen Papierstreifen gedreht wurde, so erfolgt dies am geeignetsten in einem Behälter vor dem Zulauf zur Spinnvorrichtung. (Siehe Figuren 1, 2 und 3.) Durch Aufbürsten mit Paraffin und Glätten wird eine Art Papiereisengarn erzeugt, welches sich durch hohen Glanz auszeichnet. Diese Lüstriermethode wird von den Spinnereien als besonderes Geheimnis bewahrt.

Papiergarngewebe, auch solche mit einem Baumwolle-System (Kette), zeigen, wenn sie selbst erst nach der Auswebung bedruckt wurden, ein klares, schönes Oberflächenbild.

(Schluß folgt.)

Die Verfahren zur Behandlung des Holzes mit Chemikalien zum Zwecke gegen die verschiedensten Einflüsse beständige Produkte zu erzeugen.

Tabellarische Uebersicht der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Halen. (Fortsetzung).

b) Die Verwendung organischer Verbindungen u. dgl. (Kreosot, Teer, Harz usw.)

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
607/1856	Bérard, P. H. G.	Zwecks Wasserdichtmachung behandelt man das Holz mit Kollodium im Gemisch mit Rizinusöl oder einem anderen geeigneten Fett unter Druck.
1799/1856	Sievier, R. W.	Das Holz wird zwischen Walzen gepreßt, unter Druck geformt und sodann mit Harz, Teer, Pech, bituminösen Substanzen oder Gummi gelöst in Oel oder dgl. oder Mischungen der genannten Stoffe und einem Farbstoff oder endlich mit Gelatinelösungen oder anderen auf einander fällend wirkenden Substanzen behandelt. Eventuell wird es noch der Einwirkung eines Quecksilber-, Kupfer-, Zink-, Arsen-, Blei- oder Antimonsalzes unterworfen.
1036/1857	Richardson, T. und Browell, E. J. J.	Zum Konservieren des Holzes wird mit bei der Holzdestillation gewonnenen d. h. aus dem dabei resultierenden Teer destillierten „dead oil" behandelt.
2060/1857	Boboeuf, P. A. F.	Die bei der Destillation von Kohle, Holz, Schiefer oder dgl. entstehenden und ev. mit Alkali oder Salpetersäure behandelten Produkte werden nach der Destillation mit Alkali oder Kalk und Schwefelsäure behandelt, um Carbolsäure zu geben = Holzkonservierungsmittel.
2092/1858	Dorsett, E.	Das Holz wird mit Kreosot behandelt.
1016/1859	Armstrong, J.	Vor der Behandlung mit Kreosot oder einem anderen Konservierungsmittel läßt man zwecks Porenöffnung und Trocknung Dampf auf das Holz einwirken.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
2367/1859	Newton, W. E.	Schwere Kohlenwasserstoffe oder Oele, gewonnen aus Pech, Teer, Naphtha, Bitumen, Asphalt, Harz, Gummi u. dgl. unter ev. Zusatz von Schwefelkohlenstoff zur Holzkonservierung.
2912/1859	Abbott, W.	Das Holz wird zum Zwecke, einen Teil des Harzes auf seine Oberfläche zu bringen, eventuell durch Dampf erhitzt.
943/1860	Lillie, Sir J. S.	Um Holz wasserundurchlässig zu machen, behandelt man es mit bituminösen, öligen oder sonstigen Flüssigkeiten.
55/1862	Stenhouse, J.	Um Holz undurchlässiger zu machen, behandelt man es mit Wachs, Paraffin, Stearin u. dgl.
2065/1863	Spencer, G.	Zur Holzkonservierung wird eine Lösung aus Harz, Lack oder Gummi in Benzol oder raffiniertem Oel, oder Kohlenwasserstoffen und Naphtha aus Petroleum, Bitumen, Holz, Kohle od. dgl. in Alkohol verwendet. Eventuell wird eine Kautschuk- oder Guttaperchalösung zugesetzt. Auch kann an Stelle von Oel, Wachs, Paraffin, Talg oder dgl. gelöst in Benzol Verwendung finden.
3192/1864	Bethell, J.	Das zu konservierende Holz wird in geheizten, luftfreien Räumen mit den Dämpfen behandelt, die durch Erhitzen von Mineral- od. vegetabilischem Teer, Kohlenwasserstoff-Mineral- oder Harzölen, Kohle, Schiefer, Pech, Asphalt, Harz, Torf oder Oel und Harz enthaltendem Holz und Kreosot erhalten werden. In die Destillierretorten und auch die Behandlungsräume läßt man überhitzten Dampf einströmen.
387/1865	Atherthon, C. u. Benton, A. H.	Leichte Hölzer werden durch Behandeln mit bituminösen, harzigen, ölhaltigen u. dgl. Substanzen wasserdicht gemacht.
124/1866	Prince, A.	Das Holz wird zwecks Konservierung nach Entfernung der Luft aus seinen Poren mit rohem Petroleum behandelt.
394/1866	Brion, H. E. F.	Eine Flüssigkeit bestehend aus in Schwefelkohlenstoff gelöstem, vulkanisiertem Kautschuk dient zur Holzkonservierung und -wasserdichtmachung.
2034/1866	Browne, J. N.	Die durch Ersetzen von Kohlenteer, Harz oder ölhaltigen Stoffen entstehenden Dämpfe werden erst bei 212—250° F und dann bei 300° F auf das zu konservierende Holz zur Einwirkung gebracht.
2084/1866	Baxter, C. F.	Das wasserdicht zu machende Holz wird in geschmolzenes Paraffin eingetaucht.
1268/1867	Newington, S.	Das zu konservierende Holz wird 24 Stunden lang in auf 180° erhitztes Kreosot eingetaucht.
371/1868	Johnson, J. H.	Um Holz wasserdicht zu machen, behandelt man es mit einer Lösung von Kautschuk oder Guttapercha und sodann mit Schwefelchlorür oder dgl.
1041/1870	Blythe, J. B.	Das Holz wird mit den Dämpfen von Kreosot, Oel, Teer, Harz oder dgl. imprägniert.
1046/1871	Norfolk, R.	Die Verbrennungsprodukte von Holzmehl läßt man auf das Holz zunächst einwirken und dann die Holzdestillationsprodukte.
2875/1871	Lake, W. R.	Harzöl wird zum Imprägnieren des Holzes verwendet.
1330/1872	Finlay, F.	Teer oder Pech wird auf das Holz aufgebracht und dann heißer oder kalter Asphalt darauf gegeben.
2398/1872	Probert, E.	Zum Imprägnieren benützt man Schieferöl, dead oil, oder Naphtha.
2451/1872	Emmens, S. H.	Holzblöcke werden mit Bitumen- oder Asphalt-Petroleumlösungen imprägniert oder in geschmolzenes Bitumen erhitzt eingebracht.
Britische Patente		
3090/1872	Rogers, J.	Holzblöcke werden erhitzt und in einem Gemisch von Destillationsrückständen von vegetabilischen oder Mineralölen, oder bituminösen Stoffen gekocht, getrocknet und mit Marineleim überzogen.
1382/1873	Hockley, W.	Ein Gemisch von geschmolzenem Wachs und Gummi wird zur Holzgefäßimprägnierung verwendet.
1390/1873	Johnson, J. H.	Halbweiches Holz wird durch Hitze und folgende Imprägnierung mit flüssigen Kohlenwasserstoffen gehärtet und konserviert.
3437/1873	Hughes, E. T.	Das zu konservierende Holz wird in einer Lösung eines Kreosot oder Phenol enthaltenden Oeles gekocht.
18/1874	Johnson, J. H.	Das Holz wird getrocknet und in die Lösung einer Metallseife in einem leichten Teeröl, Petroleum, Kohlenstoffbisulfid eingebracht.
1526/1874	Knowles, Sir F. C.	Holzblöcke oder -balken wieder in eine gesättigte Torfflüssigkeit eingetaucht.
1531/1875	Woodford, J. W. und E. G.	Ein Gemisch von Talg und Wachs dient zum Konservieren von zur Herstellung von Zentrifugalpumpen dienenden Wellen.
2651/1876 u. 2244/1879	Hughes, E T.	Behandlung des Holzes mit Phenol, Teer, schwerem Kohlenwasserstoff oder Mischungen dieser.
2288/1877	Holden, J., Turton, S. u. Barber, J.	Holz wird getrocknet und in geschmolzenes Paraffin eingebracht.
3716/1877	Andrews, E. R.	Das zu konservierende Holz wird zunächst mit Dampf und dann mit Kreosot behandelt.
3805/1877	Holden, J.	Behandeln des Holzes mit geschmolzenem Paraffin oder Paraffinöl.
4593/1878	Delen, J.	Die Poren des Holzes werden mit Guttapercha-Paraffin ausgefüllt.
5222/1878	Hughes, E J.	Das Holz wird in Form von Schwellen, Blöcken der Einwirkung von Kreosot, schweren Oelen oder dgl. ausgesetzt und mit Dampf behandelt. Apparat zur Durchführung dieses Verfahrens.
1954/1879	Boultow, S. B.	In evakuiertem Zustande wird das Holz mit Kreosot oder Schwerölen bei erhöhter Temperatur behandelt.
5328/1879	Brydges, E. A.	Holz für Chronometer wird getrocknet bei 160—180° R, heiß mit Kopallack imprägniert, letzterer von der Oberfläche entfernt und das Holz dann 24 Stunden bei 60—100° R getrocknet.
248/1880	Bergeron, C.	Eisenbahnschwellen werden mit Kreosot getränkt, indem man Letzteres durch das Holz unter Druck hindurchtreibt.
2701/1880	Groth, L. A.	Heißes Holz (für Behälter) wird mit Paraffin behandelt.
4731/1881	Johnson, J. H.	Man kocht auf 140° C erhitzten Teer mit feinem, trocknen Holzmehl und überzieht mit dem Gemisch das Holz.
2930/1882	Imray, J.	Konservieren des Holzes mit Kreosotöl.
3578/1882	Thompson, W. P.	Das Holz wird mit Dampf, leichteren Kohlenteerölen (Phenol, Kresol) und schweren Kohlenwasserstoffen (Naphthalin, Anthracen) behandelt.
13277/1884	Johnson, J. H.	Holz für die Leitungen elektrischer Bahnen wird mit Kreosot behandelt, dann in Paraffin oder einen Petroleumrückstand und schließlich in ein Bad von Asphalt gebracht.
833/1885	Lake, W. R.	Eisenbahnschwellen oder dgl. werden auf einem fahrbaren Gestell in einem Kessel mit Wasserdampf und dann mit Dämpfen von Teer oder dgl. behandelt.
1604/1885	Pearce, T. J. und Beardsley, M. W.	Eine Lösung des festen Rückstandes der Destillation von schwerem Petroleum in Schwefelkohlenstoff oder dgl. mit ev. Zusatz von Asphalt, Harz, Schwefel oder dgl. = Holzkonservierungsmittel.
2534/1885	Sharp, S. H.	Das zu konservierende Holz wird erst getrocknet und dann mit flüssigem Wachs und einem trocknenden Oel behandelt, worauf man das Holz zwisch. kalte Kalanderwalzen hindurchschickt.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
3894/1885	Kingzett, C. F.	Harz oder Terpentin wird in Alkohol gelöst und mit Alkali verseift. Dann werden Substanzen, wie Phenol, Jodoform, Fette zugesetzt oder durch Behandeln von Sanitas-, Eukalyptusöl, Kampfer, Harzspiritus oder Terpentinöl mit Alkali erhaltene Produkte oder mit Alkali behandeltes Benzol oder Thymol = Holzkonservierungsmittel.
10828/1886	Lake, W. R.	Gemisch von Paraffin, Wachs und Vaseline wird zum Wasserdichtmachen des Holzes benützt.
734/1887	Royle, T.	Das Holz wird mit einem konstanten Strom einer erhitzten Kreosotöl- oder Teerölflüssigkeit behandelt.
8024/1887	Stevenson, J.	Holz wird zwecks Konservierung mit einem Gemisch von Harzöl und Stockholm-Teer und ev. Kolophonium behandelt.
2239/1889	Blakely, W.	Holzpfähle werden mit Teer oder Pech überzogen und erhalten eine Spitze von galvanisiertem Eisen.
12049/1892	Culling, G. H.	Eisenbahnschwellen werden mit Teer und Werg, Filz od. dgl. überzogen.
19947/1892	Gelse, W. G. de	Holz wird mit Gerbsäurelösungen behandelt.
19437/1894	Tortora, E.	Holzgegenstände werden zunächst mit einem Kohlenwasserstoff zwecks Entfernung der Feuchtigkeit behandelt und dann in einem Kohlenwasserstoff über 100° C. erhitzt.
25293/1894	Schwarzhüber, L.	Holzscheiben werden 4 5 Stunden bei einem Druck von 4—5 Atm. in einer schwachen Harzseifenlösung gekocht.
2710/1895	Aitken, R.	Das Holz wird mit einer Lösung von schwerem Oel oder Wachs in Naphtha imprägniert.
7968/1895	Willmot, T. und Morgan, M. T.	Holzblöcke oder dgl. werden durch ein Bad von Oel oder heißem Teer gezogen.
12693/1896	Bennett, S.	Wasser- und chemikalienfest soll Holz werden, wenn man es zuerst mit Oel überzieht und dann mit Nitrozellulose-Azeton-Aether- oder Alkohollösung behandelt.
25851/1896	Gallinowsky H.	Anwendung von Kreosot- oder anderen geeigneten Oelen zur Holzkonservierung.
30916/1897	Thompson, W. P.	Feste Kohlenwasserstoffe, Stearin, Palmitin, Salze der Stearin- oder Palmitinsäure, Bienenwachs, Harze u. dgl. werden in heißem Wasser emulgiert = Mittel zum Wasserdichtmachen von Holz.
24777/1897	Nichol, J. H.	Besprengen der Holzschwellen mit Oel von schweren Petroleumprodukten.
2637/1898	William, H. F. und Haley, J. J.	Holzschwellen werden aus Schichten von Holz und Asphalt oder einem anderen konservierenden Bindemittel hergestellt.
16732/1899	Abel, C. D.	Eisenbahnschwellen werden mit einer Teerölseifenemulsion imprägniert.
21814/1899, D. R. P. Nr. 144294, amer. P. Nr. 660756	Lebioda, G. T.	Behandeln des Holzes mit einer event. mit Agar-Agar oder dgl. versetzten Formaldehydlösung.
Brit. Pat. Nr. 7911/1900, öst. P. 3382, amer. Pat. Nr. 662310	Rütgers, J.	Teeröl wird in aus Harzöl durch Schwefelsäure gewonnenen Säuren löslich gemacht und dann mit Wasser eine Emulsion hergestellt, mit der man das Holz behandelt.
Brit. Pat. Nr. 11927/1901	Lake, H. H.	Zunächst werden die Eisenbahnschwellen oder dergl. in eine über den Siedepunkt des Wassers erhitzte Flüssigkeit (Anthracen und Pech) und dann in kaltes Teeröl eingebracht.
11235/1902, amer. P. Nr. 755240	Powell, W.	Holzblöcke werden mit einer Lösung von Zucker, Zuckersirup oder einer anderen zuckerhaltigen Flüssigkeit imprägniert und dann zwecks Karamelisierung des Zuckers nach der Trocknung durch heiße Luft erhitzt.
22805/1902	Heise, O.	Imprägnieren des Holzes mit Teeröl unter Druck.
4355/1903	Justice, P. A.	Erhitzen des Holzes in einem Harzbade und dann Imprägnieren mit Kreosot oder dgl.
26115/1903	Hodginson, W. R.	Holz wird getrocknet, entlüftet und bei atmosphärischem Druck mit einer Wachs- oder Oel-Azetonlösung behandelt.
28729/1904, franz. P. Nr. 350758	Weed, E. B.	Das Holz wird zuerst in einem Harzbad oder dgl. erhitzt und dann mit Gasolin behandelt.
Brit. Pat. Nr. 6362/1905	Couderc, A. J.-B. A.	Das zu konservierende Holz wird gehärtet, poliert und mit einem Harzlack überzogen (Gummilack, Kolophonium, Methylalkohol), dann getrocknet und durch geheizte Walzen geschickt.
11946/1906	Hayward, W. u. Harris, H. G.	Kricketkeulen werden in einem Oelbade behandelt.
62/1907	Wagner, R. V.	Holzrohre werden unter Druck mit Bienenwachs oder Kreosot behandelt.
12556/1907	Dugour, H.	Schwefelsäureester, Kolophonium, denat. Spiritus, Benzin, Guttapercha, Glyzerin u. Amylazetat werden gemischt und damit Holz feuersicher gemacht.
4384/1908	Trevor, R. E. B.	Feueranzünder werden in heißes Kreosot, Harz oder dgl. eingetaucht und zwar auf einem durchlochten Träger.
4929/1908, schweiz. Pat. Nr. 42571	Chateau, J. und Merkien, J.	Holz wird vor der Imprägnierung mit Kreosot erhitzt und mit heißem Wasser oder Dampf angefeuchtet.
Brit. Pat. Nr. 10288/1908	Wagner, R. V.	Holz für die widerstandsfähigen Teile der Räder von Fahrzeugen wird mit Wachs bei gewöhnlichem Druck behandelt.
15556/1908, schweiz. Pat. Nr. 44708, D. R. P. Nr. 236199, franz. P. Nr. 392554 und amer. P. Nr. 1024864	Polifka, J. und Hacker, B.	Das Holz wird unter Druck mit Teeröl imprägniert und schließlich unter Vacum gesetzt.
Brit. Pat. Nr. 23632/1909	Wittkowsky, C.	Man läßt auf das Holz eine Eiweißlösung einwirken, trocknet und erhitzt das getrocknete Holz unter Druck.
17640/1910	Bartel, R.	Man verwendet eine Lösung von Bitumen in einem geeigneten Oel zur Holzkonservierung.
Deutsche R.-Pat.		
2175	Bennington, J.	Anwendung eines Gemisches von Karbolsäure, Kohlen- oder Holzteer und Kreosot mit Hochdruckdampf zum Imprägnieren des Holzes.
16727	Bavink, B.	Eine Mischung von Harz, Terpentin und Sägemehl wird in geschmolzenem Zustande auf das vor Feuchtigkeit zu schützende Holz aufgetragen.
23780	Klette, H.	Holzpfosten werden in ihrem unteren Teil mit Zwischenräumen ausgestattet und dann mit Asphalt umhüllt.
50295 und Zus. Nr. 52898	Liebau, H.	Die Holzpfähle erhalten einen Kanal, in den eine Imprägnierflüssigkeit (Kienöl) gegeben wird = Schutz gegen Fäulnis und Tiere.
53854	Scholz, R.	Zum Imprägnieren der Eisenbahnschwellen u. dgl. bringt man auf dem Holz eine einen Docht enthaltende Büchse an, in die das Imprägniermittel (Steinkohlenteeröl) gegossen und aus der es in das Holz geleitet wird.
72991	Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co.	Lösungen von Dintro-o-Kresol evt. mit Zusatz von Seife werden zum Imprägnieren von gegen Pilze und Insekten zu schützenden Hölzern verwendet.
102002	Petraschek, C.	In drei Räumen wird das Holz gleichzeitig ausgelaugt, getrocknet und geteert.
117263, öst. P. Nr. 14604	Berliner Holz-Comptoir	Behandeln des Holzes mit einer wässerigen Teerölseifenemulsion.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
117565	Rütgers, J.	Lösung von Teeröl in harzesterschwefelsaurem Alkali = Konservierungsflüssigkeit für Holz.
118101	Wiese, C. B.	β-Naphthalinsulfosaure Zinklösung wird heiß zum Konservieren von Holz verwendet.
122150	Rogge, W.	Eichenlohe wird mit einer kochsalzhaltigen Lösung von Aetznatron ausgelaugt = Imprägniermittel des Holzes gegen Holzschwamm.
129463 franz. P. Nr. 371759	Agon Managnan Effendi	Zunächst wird das Holz in Birkenöl, dann in ein aus Pektinsäure und Alkali hergestelltes Bad gebracht und ev. mit einem Sikkativ imprägniert.
D. R. P. Nr. 136621	Bevier, A.	Getrocknetes und unter erhitztem Druck und Hitze vulkanisiertes Holz wird mit einem Gemisch von Kreosot und Harz und ev. Formaldehyd imprägniert.
139843	Frank, M.	Völlig entsäuertes Steinkohlenteeröl wird mit Schwefel bis zum Aufhören der Schwefelwasserstoffentwicklung behandelt = Holzkonservierungsflüssigkeit.
148794 und 148795	Raupenstrauch, G. A.	Lösungen von Seifen der Alkalien in Phenolen, Kresolen, rohen Carbolsäuren, Teer- bezw. Petroleumkohlenwasserstoffen, mit Metallsalzen versetzt = Holzkonservierungsmittel.
150100, öst. Pat. Nr. 21605	Frank, M.	Verwendung von naphthalinsaurem Magnesium zum Holzimprägnieren.
D. R. P. Nr. 151020, öst. Pat. Nr. 8799	Rütgers, G.	Teerolharzseifenemulsion, die mit Ammoniak oder Ammonsalzen als Verseifungsmittel hergestellt ist = Holzkonservierungsmittel.
D. R. P. Nr. 152179, Zus. zu P. Nr. 139441	Berliner Holz-Comptoir	Durch eine auf 60—70° erwärmte Teeröl-Holzteerlösung wird Luft hindurchgeleitet und dann warme Chlorzinklösung hinzugegeben = Holzkonservierungsmittel.
154901, öst. Pat. Nr. 19775, franz. P. Nr. 325486	Heise, O.	Das Holz wird mit Teeröl und dann mit einer weder das Teeröl noch das Holz chemisch verändernden Flüssigkeit (heißes) Wasser behandelt.
D. R. Pat. Nr. 174678 und 182408, franz. Zus.-P. 1529	„	Behandeln des Holzes mit Teeröl oder anderen Imprägnierungsflüssigkeiten (Salzlösungen oder dgl.) und dann mit gespanntem Dampf.
D. R. P. Nr. 185531, öst. P. Nr. 6257	Hülsberg & Cie.	Die zum Einpressen des Teeröls in das Holz erforderliche Luft wird ihres Sauerstoffgehaltes beraubt.
D. R. P. Nr. 183795, franz. P. Nr. 344204	Guido Conti-Vecchi	Imprägnierungsverfahren des Holzes mit Kreosot.
D. R. P. Nr. 186530, öst. Pat. Nr. 12434	Guido Rütgers Kommandit-Gesellschaft	Das in das Holz eingeführte Teeröl wird darin durch heiße Druckluft möglichst gleichmäßig verteilt.
D. R. P. Nr. 188613, öst. Pat. Nr. 32880	Deditius, C.	Verwendung des durch Destillation von Rohpetroleum über Schwefel erhaltenen, von den leicht siedenden Bestandteilen getrennten Destillats zum Imprägnieren von Holz.
D. R. P. Nr. 189232	Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-G.	Das Holz wird mit teerölhaltigen Gasen imprägniert.
189265	Schubert, R. und Wagler, O.	Die mit geeigneten Salzen durchsetzten Werkstücke werden mit Paraffin, Wachs oder Stearinsäure behandelt.
219893, öst. Pat. Nr. 41552, franz. P. Nr. 412253	Aug. Möllers Söhne	Nitrierte Phenole mit 2 Nitrogruppen in jedem Benzolkern und durch organische Reste abgesättigten Hydroxylgruppen werden ev. unter Zusatz weiterer Imprägnierungsmittel zum Holzkonservieren verwendet.
219942	„	Aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 Nitrogruppen im Benzolkern dienen mit oder ohne sonstigen Zusatz als Holzkonservierungsmittel.
D. R. P. Nr. 231148, franz. P. Nr. 386628	Bakeland, L. H.	Holz wird mit einer Mischung von Formaldehyd und Phenolen behandelt.
Deutsche Patente		
236199	Polifka, J. und Hacker, B.	Holzimprägniermittel bestehend aus einem 40—70% Kreosot enthaltenden Holzteeröl oder Karbolsäure enthaltenden Steinkohlenteeröl und einem schweren Mineralöldestillat.
237150	Höntsch & Co.	Das Holz wird mit einer Lösung von Harz in Azetonöl durchtränkt.
239697 (Zus. zu P. 237150), öst. P. Nr. 54599	„	Das Holz wird mit Azetonöl imprägniert.
D R. P. Nr 240919 brit. Pat. Nr 22793/1911	Krojanker, G.	Teer wird mit Benzol extrahiert und der nach Eindunsten der Benzollösung verbleibende Rückstand wird in Steinkohlenteerölen gelöst = Holzimprägnierungsmittel.
D. R. P. Nr. 240988, franz. P. Nr. 435351, brit. Pat. Nr. 16433/1911	Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.	Komplex gebundene Quecksilber-, Arsen- und Antimonverbindungen (Salze) werden dem Holz einverleibt und dann zwecks Ausfüllung der komplexenfreien Säuren, Phenol- usw. Säuren (z. B. Kohlensäure) darauf zur Einwirkung gebracht.
D. R. P. Nr. 243227	Höntsch & Co.	Das Holz wird mit einer unter gewöhnlichem Druck mit Azetylen gesättigter Azetonöllösung oder dgl. mit oder ohne Harzzusatz imprägniert.
Oesterr. Patente		
1577	Riess, F.	Das Holz wird mit Pech und Pechabfällen mit oder ohne Zusatz von Harz oder Kolophonium in der Weise imprägniert, daß man es erst in Wasser einweicht und dann in ein Bad der genannten Stoffe einbringt.
5791	Krause, C. u. Beddies, A.	Für die bekannten organ. oder anorganischen Holzimprägniermittel wird Humus- oder Moorerdelösung als Lösungsmittel benutzt.
21612, franz. P. Nr. 346412	Trenail Société Anonyme pour l'Exploitation du Trenail et ses applications	Schwellendübel werden mit einem Ueberschuß von Kreosotöl unter solchem Druck in die Eisenbahnschwellen eingetrieben, daß sie einen Teil des aufgenommenen Kreosotöls an die umliegenden Schwellenteile abgeben.
Oest. P. Nr. 23212	Kommanditgesellschaft Guido Rütgers	Das in das Holz angebrachte Teeröl oder dgl. wird durch heiße Druckluft in dem Holze verteilt.
25498	Firma Guido Rütgers	Das Holz wird erst mit Teeröl und dann mit einer wässrigen Lösung von Teersäuren oder Kreosot behandelt.
32265, 33751 und 46079	„Imprägnator" Imprägnierungs-A.-G.	Gemische von Holz- od. Steinkohlenteeröl und Mineralöl werden zur Holzimprägnierung benützt.
40535 amer. P. Nr. 937802	Heidenstam, von u. Friedemann, K. L. F.	Verwendung v. Phenol-Erdalkaliverbindungen zur Holzimprägnierung und Behandlung mit Kohlensäure.
Oest. P. Nr. 46623, brit. P. Nr. 22853 u. 22854/1908, franz. P. Nr. 395462	Reilly, C. Peter	Holz wird mit kohlefreiem Teer imprägniert.
Oest. P. Nr. 55070	Kommanditgesellschaft Guido Rütgers	Steinkohlenteeröl oder Holzteeröl, Torfteeröl, Rohöle neutrale Mineralöle werden mit oder ohne Zusatz von rohen Teersäuren mit Braunkohlenteeröl oder Braunkohlenteer gemischt = Holzkonservierungsmittel.
Amerikan. Patente		
529834	Palsgrove, A. D.	Behandlung des Holzes mit Rohpetroleum, Leinöl, Naphthalin und kohlenstoffhaltigem Material.
545222	Curtis, W. G. und Isaacs, J. D.	Behandlung des Holzes mit Kreosot.
575973	Mc. Lachlan, J.	Behandlung des Holzes mit einer ölhaltigen Flüssigkeit (Baumwollsamenöl).
655459	Schenkel, J.	Man treibt in das Holz eine Emulsion von Teeröl, Wasser und Seife ein.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerikan. Patente		
679739	Geißler, J. F.	Einführen von Kasein in das Holz, worauf ersteres mit Formaldehyd unlöslich gemacht wird.
681032	Bevier, A.	Das Holz wird mit Kreosotöl und Harz erhitzt, gepreßt und gehärtet.
686582	Bunkershoff, H. R.	Das wasserdicht zu machende Holz wird in ein Bad eines Lanolin enthaltenden flüchtigen Oeles eingebracht.
693697	Friedman, Ch. S.	Das Holz wird mit einer Leim-(Chromsalz)-Kreosotemulsion behandelt.
707224	Giussani, T.	Behandeln des Holzes mit einem Gemisch von Anthracen und Pech.
729362	Lebioda, G. F.	Behandeln des Holzes mit Gelatine und Formaldehyd.
753062	Dundon, P. F.	Behandeln des Holzes nach Dämpfung mit Mineralöl und Bitumen(pech).
778232	Ellis, C.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Nitrozellulose, Kampfer, Azeton und Amylazetat behandelt.
797702	Nutting, Ch. E.	Bobbinen werden mittels Schellack wasserabstoßend gemacht.
831450	Lowry, C. B.	Das Holz wird in Kreosotöl eingetaucht, das überschüssige Oel entfernt und alsdann das Holz unter Vakuum gesetzt.
860079	Binks, J.	Holzgefäße werden im Innern mit Paraffin überzogen.
871392	Ellis, C.	Das Holz wird mit einer Lösung von Kupferphenolat in einem Oel behandelt.
893391	Sinclair, A. J.	Das Holz wird in Gegenwart bituminöser Stoffe erhitzt.
894061	Rütgers, J.	Das Holz wird mit Teeröl behandelt, der Ueberschuß ablaufen gelassen und dann ein Druckgas einwirken gelassen.
896335	Stokes, H.	Gemisch von Natronseife (aus Fischöl), Schmalz und rohem Mineralöl = Holzkonservierungsmittel.
986751	Paty, J. G.	Erst wird das Holz mit kochendem Wasser behandelt, dann getrocknet und endlich in eine kalte ölige Konservierungsflüssigkeit eingelegt.
991200	Dehust, J.	Rohpetroleum wird mit Schwefel erhitzt, die Leichtöle abdestilliert, der Rückstand bis zur Schwefelfreiheit erhitzt, dann die bei 210—280° übergehende Fraktion zu dem Rückstand zugesetzt und dann die Mischung in das Holz eingetrieben.
991434	Ellis, C.	Lösung von Kupferguayulat und -Oleat in schwerem Asphaltöl = Holzkonservierungsmittel.
992918, franz. P. Nr. 438849	Smith, Ch. St.	Das Holz wird bei 220° F in einem luftdichten Zylinder mit Kreosotöl behandelt, nach Ablassen des Oeles bei 120° F Druckluft ausgesetzt.
Amer. P. Nr. 999013	Dehust, J.	Man mischt Kohlenteer mit einem nicht über 100° C siedenden Kohlenwasserstoff, trennt den Rückstand von der Flüssigkeit, treibt aus letzterer den Kohlenwasserstoff ab und gibt zu dem entstehenden Rückstand Kohlenteeröle, deren Siedepunkt zwischen 150—200° C liegen = Holzkonservierungsflüssigkeit.
1006076 1006077, franz. P. Nr. 399712	Friedemann, K. L. F.	Behandeln des Holzes mit Phenol-Erdalkaliverbindungen und dann mit Kreosotöl, das ev. mit Salzen emulgiert wird.
Amer. P. Nr. 1006713	Barry, A. F.	Das Hartholz wird erhitzt im Vakuum, dann mit einem konservierenden Oel unter Druck in der Hitze behandelt und dann kalte komprimierte Luft zugelassen.
1020643	Ellis, C.	Mit einem Ueberschuß an Schwefel vulkanisiertes Asphaltöl wird auf Holz wirken gelassen unter Druck.
1023745	Marr, R. A.	Behandlung des Holzes mit einem flüchtigen Petroleumdestillat und dann mit gewöhnlich festem Paraffin.
1023784	"	Das Holz wird in ein unter 212° F geschmolzenes Gemisch von Naphthalin und Paraffin eingebracht.
1028201	Ellis, C.	Holz wird mit einem konservierenden Oel und dann mit einem (sauerstoffarmen) Gas unter Druck behandelt.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Franzos. Patente		
393049	Manceau, E.	Behandlung des Holzes mit Lösung von Paraffin, Wachs oder dgl.
397786	Gillet, M. C.	Holz wird in einem Leinölbad über 100° C erhitzt.
403022	Pagès, Caums & Cie. und Bardy, P.	Man behandelt das mit Kreosot zu imprägnierende Holz erst mit Azeton und Aldehyde enthaltenden Dämpfen, dann mit Dämpfen leichter Holzöle.
426782	Devaux, H. u. Bonygues, H.	Man verwendet ein Gemisch von Kreosot, Paraffin, Stearinsäure und Kupferoleat.

c) Verwendung anorganischer und organischer Verbindungen.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
2034/1855	Boucherie, H.	Man imprägniert das Holz mit Kreosot, Tannin, Teer, Oelen, Harzen, Fetten, Kalzium- oder anderen Salzen, Indigo oder einem anderen konservierenden Farbstoff in geheizten Kesseln.
388/1856	Cowper, C.	Man imprägniert das Holz mit Kreosot, Tannin, Teer, Oelen, Harzen, Fetten, Kalzium- oder anderen Salzen, Indigo oder einem anderen konservierenden Farbstoff in geheizten Kesseln.
1015/1856	Greenshields, T.	Das Holz wird erst mit einer warmen Kochsalzlösung und Alaun behandelt, dann gewaschen und getrocknet. Die Oberflächen der Enden werden mit einer Mischung von Talg, Olein, Gasteer und Harz überzogen.
2043/1856	Metcalf, J.	Das mit Teeröl oder anderen Teerprodukten imprägnierte Holz wird durch eine Alkalilösung desodorisiert.
1384/1857	Brown, H.	Um Holz elfenbeinartig zu machen, behandelt man es zunächst mit einer Alkalilösung, wäscht es dann mit Wasser, dann taucht man es in eine Kalziumchloridlösung, um es schließlich mit weißem Wachs und Kalk zu polieren.
1806/1857	Green, J. und Coppin, W.	Das Holz wird unter einer Kalk- oder Tonschicht in einem Ofen erhitzt (getrocknet) und dann in eine Oel- oder Teerlösung getaucht. Eventuell gibt man zu den Konservierungsflüssigkeiten noch Schwefel, Arsenik oder dgl.
203/1859	Dorsett, E. und Blythe, J. B.	Einwirkenlassen von Kupfersulfat, Teer, Kreosot, Oel oder einem anderen Konservierungsmittel in der Wärme auf das Holz.
1582/1861	Cullen, J.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Kohlenteer, Kalk und Holzkohle behandelt.
1651/1862	Newton, W. E.	Um Holzartikel haltbar zu machen, überzieht man sie auf beiden Seiten mit einer Beize (Aluminiumsulfat und Gelatine), trocknet sie teilweise und behandelt sie mit Tannin. Hierauf setzt man sie der Einwirkung von Dampf aus, läßt sie durch Walzen gehen und trocknet sie in einem dunklen Raum. Um sie wasserdicht zu machen, behandelt man sie mit einer Flüssigkeit aus heißem Kautschuk oder Guttapercha und Schwefeldichlorid oder dgl.
2164/1862	Birkbeck, G. H.	Das Holz wird imprägniert mit einer Lösung von mit Metalloxyd und wenig Wasser gekochter Margarinsäure in Rohnaphtha oder Petroleum.
3184/1862	Clark, W.	Das Holz wird mit Kupfersulfat imprägniert, getrocknet und mit vegetabilischem Teer oder Firnis von Kohlenwasserstoffen nach einer Karbonisierung mit Gas behandelt.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
1015/1863	Daines, J. B.	Dem Holz werden 2 Lösungen folgender Art einverleibt: 1. Tierische Galle, Kalkwasser und Kartoffelwasser; 2. Schwefel, Kampfer und ev. Kreosot in Lein- oder Mineralöl.
441/1868	Szerelmey, N. C.	Die zu konservierenden Eisenbahnschwellen werden zunächst in eine Lösung von Pottasche, Kalkwasser und verdünnte Schwefelsäure eingetaucht und dann mit einer heißen Lösung von Rohpetroleum, Asphalt, Kalk, Pech und Schwefel überzogen.
553/1868	Lake, W. R.	Holz wird zunächst mit einer Boraxlösung behandelt, dann mit kochendem Wasser gewaschen, getrocknet und hierauf mit Teer oder einer Bleiazetatlösung behandelt. Eventuell setzt man der Boraxlösung Schellack, Gummi oder ein Harz zu.
1363/1868	Cocker, R.	Das Holz wird zwecks Konservierung in eine schwache Sodalösung oder Salzsäure gebracht, getrocknet und dann in einem geschlossenen Kessel bei hohem Dampfdrucke mit Harz, Pech, Asphalt od. dgl. behandelt.
1800/1868	Weles, C. H.	Das Holz wird erst mit siedender Salzlösung und mit kalter Imprägnierlösung behandelt.
3352/1868	Sautter, M.	Das Holz wird systematisch mit den Destillationsgasen von Kohle, Holz, Harz, Mineralölen usw. behandelt.
2543/1869	Gedge, W. E.	Eisenbahnschwellen werden an der Oberfläche karbonisiert, mit Pech und dann mit Holzkohlenstaub, feinem Sand ev. im Gemisch mit Kalk oder Zement behandelt,
3342/1869	Hayford, J. und Paul, J. F.	Das Holz wird durch und durch getränkt mit Paraffin, Palmöl, Ammonkarbonat und Natriumsilikat.
2159/1870	Lake, W. R.	Eine Lösung von Teer im Gemisch mit Holzkohle dient zum Konservieren des Holzes.
1522/1871	Griffiths, T.	Ein Gemisch von Eisenoxyd, Harz, Petroleum, Naphtha und Alkohol wird auf das Holz aufgebürstet oder geschmolzenes Eisenoxyd-, Harz- und ev. Wachsgemisch einwirken gelassen.
2158/1871	Douglas, C. und Watson, D. M.	Eine alkalische Harz- oder Kolophoniumlösung und dann eine Alaunlauge werden auf das Holz zur Einwirkung gebracht.
2484/1871	Furlong, C. H.	Um Holzgefäße wasser- und luftdicht zu machen, werden sie immer mit einem Ueberzuge von tanniertem Leim oder Teer- od. dgl Kieselsäuregemisch überzogen erhitzt und mit komprimierter Luft behandelt.
1434/1873	Lyttle, W. A.	Kreosot oder ein Destillationsrückstand von Teer, Petroleum u. dgl. enthaltend Pech oder Harz wird mit Schwefel gemischt und damit das Holz nach Behandeln mit Metallsalzen behandelt.
1968/1873	Henson, H. H.	Holzblöcke werden aufgerauht und mit einer Mischung von Oel und Holzkohle angestrichen
2116/1873	Robbins, E.	Das Holz wird mit einem Zement aus Kalk- und tonerdehaltigem Material und animalischem oder vegetabilischen oder mineralischen Produkten bedeckt.
2411/1873	Mewburn, J. C.	Das Holz wird mit einem unlöslichen Salz imprägniert (z. B. aus Gallusgerbsäure und Eisensulfat).
931/1874	Muratori, C.	Das Holz wird in ein Alaunbad gebracht und dann mit einem Gemisch von Hautabfällen oder Leim, Alaun, Gummi, Wasser, pulverisiertem Holz, Kohle, Glas gekocht.
Britische Patente		
2833/1875	Newton, H. E.	Behandeln des Holzes mit Eisensulfat und dann mit einer Lösung von Arsenik und Phenol im Wasser.
3519/1875	Clark, W.	Holzblöcke werden mit Kreosot, Teer, Paraffin, Natriumwolframat, Chlorkalzium oder dgl. behandelt.
4363/1876	Alexander, E. P.	Ein Gemisch von Bleisulfat, Ammonphosphat, Chlorkalzium, Salzsäure und Soda dient zur Imprägnierung des Holzes, das dann noch mit Harz, Bleioxyd, Eisensilikat und Superphosphat überzogen wird.
2211/1877	Brooks, E	Holz für Bootsböden wird in dünne Scheiben zerschnitten und mehrere Stunden in einer konzentrierten Boraxlösung oder einer mit Kalk kaustisierten Pottasche oder Sodalösung gekocht bei höherer Temperatur und unter Druck. Hierauf wird das gewaschene und getrocknete Holz in eine Kautschuk- oder Guttaperchalösung eingebracht, von neuem getrocknet und zwischen Walzen gepreßt. Eventuell wird der Kautschuk mit einer Schwefelchloridlösung bei 300° F. vulkanisiert.
2002/1878	Ford, A.	Eine kaustische Lösung von Soda + oder Pottasche, Salpeter, Zukker, Natriumchlorat, Phosphor (oder Bichromat) dient zur Behandlung des Holzes.
2054/1878	Nutter, F. C.	Eine Lösung von Eisennitrat und Kupfersulfat wird dem Holze einverleibt und dann eine Eiweißlösung zweckmäßig unter Druck darauf zur Einwirkung gebracht.
1552/1879	Sala, P. P. de la	Das Holz wird eventuell mit Terpentin und Glyzerin und hierauf mit einer kaustisch gemachten Soda- oder Pottaschelösung behandelt.
1112/1880	Reynolds, J. E.	Blei oder Bleisalze, -oxyd oder -hydrat werden allein oder im Gemisch mit anderen Metallen oder Metallsalzen in einer Thiocarbamid oder Sulfoharnstoff enthaltenden alkalischen Lösung gelöst und als Holzkonservierungsmittel verwendet.
2464/1880	Baxter, F.	Eine Lösung von Zucker, Zinksulfat oder dgl. Kalziumbisulfat in Wasser dient zur Behandlung des Holzes in der Hitze.
2823/1880	Engel, F. H. F.	Holz wird zunächst mit Wasser gekocht oder mit Dampf behandelt, dann in eine Kalkwasser-Urinmischung eingebracht und diese unter Druck auf das Holz einwirken gelassen.
3001/1880	Artimini, F.	Borsäure und Weinsäure werden in Wasser gelöst, erhitzt mit Alkohol versetzt und das erhaltene Bortartrat im Vakuum auf Holz zur Einwirkung gebracht.
5290/1880	Mills, B. J. B.	Holzblöcke werden zwecks Wasserdichtmachung mit einem Gemisch von Gaspech, Kohlenteer, Mineralöl, gepulvertem Schwefel und gepulvertem Harz überzogen.
144/1881 und 173/1881	Lake, W. R.	Talg, Spermaceti oder Wachs werden in Benzin, Benzol, Naphtha, Gasolin, oder dgl. gelöst, Kautschuk, Guttapercha oder ein anderer Gummi, Kochsalz und Schwefelsäure zugesetzt, dann stehen gelassen, der Niederschlag abgeführt und die Flüssigkeit mit kaustischer Soda oder Ammoniak behandelt. Sie dient zum Konservieren von Holz.
2957/1882	Cross, G. J.	Holzartikel werden mit einem Gemisch (Lösung) von Asbest, gepulverter Kieselsäure oder Alkalisilikat oder Alkalicyanid imprägniert = Unentzündbarmachen des Holzes und Schützen gegen Insekten und atmosphärische Einflüsse.

(Schluß folgt.)

Referate.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie zu Washington. (4. bis 13. September 1912.) (Fortsetzung.)

William H. Perkin: Die dauernde Imprägnierung von Baumwollstoffen.

Das Problem des Feuerschutzes ist eines der schwierigsten, mit dem sich die Menschheit schon seit langem beschäftigt. Schon in alten Zeiten sollen die Römer versucht haben, die Holzhäuser feuersicher zu machen, indem sie das Holz in einem Bade aus Essig und gepulverter Tonerde tränkten. Diese Behandlung war sicherlich im Stande, das Holz gegen Feuer widerstandsfähiger zu machen, kann aber keine ausgedehnte Verwendung gehabt haben, da in jener Zeit Essig schwer in großen Mengen herstellbar und infolgedessen zu teuer war. Der Vortragende erwähnt nun die verschiedenen Versuche und Ratschläge zur Imprägnierung von Holz. Besonders nach dem vollständigen Niederbrennen des Hof- und Nationaltheaters zu München (1823) sind solche Versuche zahlreich aufgenommen worden und das beim Neubau verwendete Holz wurde mit Natriumsilikat- und Kreideanstrichen versehen. Ein derartiger Schutzanstrich haftet mehrere Jahre, und wenn er das Holz auch nicht unentzündlich macht, so hat er den Vorteil, daß das Feuer sich nur langsam ausbreitet und leicht auslöschbar ist. Etwas später fand man dann, daß Holz, welches mit anderen Salzen, z. B. Kupfersulfat oder Ammonphosphat behandelt wurde, dem Feuer zu widerstehen vermag; von allen Salzen scheint Zinnchlorid das wirksamste zu sein. Nun wendet sich der Vortragende dem Problem zu, Kleiderstoffe und speziell Baumwolle dauernd feuerfest zu machen, so daß selbst nach dem Waschen die Schutzwirkung bestehen bleibt. Es ist schon lange bekannt, daß durch Behandlung mit gewissen Salzen Baumwollstoffe feuerfest gemacht werden können. Zieht man z. B. nach dem Waschen den Stoff durch eine Alaunlösung oder stärkt in einer alaunhaltigen Stärke, so fängt er nach dem Trocknen nicht Feuer, aber diese Behandlung zeigt manchen Nachteil. Der Stoff staubt und vor allem ist der Schutz nur vorübergehend und nach dem Waschen nicht mehr vorhanden. Eine andere Lösung, die für die Imprägnierung empfohlen wurde, besteht aus drei Teilen Ammonphosphat, zwei Teilen Ammonchlorid und einem Teil Ammonsulfat in 10 Teilen Wasser. Da aber alle diese Salze wasserlöslich sind, hält die Imprägnierung auch nur bis zur Wäsche vor und muß jedesmal erneuert werden. Außerdem muß die Wäscherin neben dem Waschgefäß immer ein Gefäß mit dieser Lösung haben, dies kompliziert das Verfahren, auch die Ausgabe für die Salze steht der Anwendung dieser Imprägnierung im Haushalte der ärmeren Bevölkerung entgegen. Auch Natriumwolframat, welches in hohem Masse die Fähigkeit besitzt, damit imprägnierte Stoffe feuerfest zu machen, ist leicht wasserlöslich; das gleiche gilt für alle anderen Salze, die von Zeit zu Zeit zur Imprägnierung empfohlen wurden. Der Vortragende hat sich nun jahrelang mit dem Problem beschäftigt, wie Stoffe dauernd imprägniert werden könnten und er hat seine Versuche speziell mit Flanellette angestellt, einem flanellartigen, sehr viel verwendeten und besonders in den ärmeren Kreisen getragenen billigen Stoff. Der Vortragende demonstriert das unterschiedliche Verhalten von Kattun und Flanellete; während ersterer in gewöhnlicher Weise abbrennt, verbreitet sich bei Flanellette die Flamme rapid über die ganze Oberfläche. Infolge der zahlreichen Unglücksfälle durch Feuerfangen von Flanellette ist in England die Frage sehr akut geworden und eine der ersten flanelletteerzeugenden Fabriken, welche fürchtete, es könnte die Erzeugung dieser Stoffe verboten werden, wandte sich an den Vortragenden mit der Bitte, Versuche vorzunehmen, um den Stoff feuerfest zu machen. Der Vortragende sagte zu, obwohl er sich der Schwierigkeit der Aufgabe voll bewußt war. Das Verfahren darf nämlich die Dauerhaftigkeit und das Aussehen des Stoffes nicht verändern, das Webemuster, die Farben, sei es, daß der Stoff durchgefärbt oder gedruckt ist, dürfen nicht beeinflußt werden. Es dürfen keine hautreizenden oder giftigen Stoffe, wie Arsen, Antimon, Blei verwendet werden und endlich muß der Schutz noch nach 50maligem oder sogar öfterem Waschen bestehen bleiben. Für die allgemeine Anwendbarkeit ist ein weiteres Erfordernis Billigkeit des Verfahrens. Auch muß die Imprägnierung dem Kochen, einer Behandlung mit Seife, Bürste usw. standhalten. Es muß also das Imprägnierungsmittel in der Faser fixiert werden und darf nicht nur an der Oberfläche haften. Der Vortragende geht nun auf seine Versuche des näheren ein, deren Umfang daraus ersichtlich ist, daß über 10000 Entflammungsproben vorgenommen wurden. Die ersten Versuche wurden mit einem Lösungsgemisch von Natriumwolframat und Alaun angestellt, da zu erwarten war, daß das sich bildende Aluminiumwolframat an der Faser nach dem Waschen noch haften würde. Leider hielt diese Imprägnierung, die den Stoff zwar feuerfest wie Asbest machte, der Behandlung mit Seife und Bürste nicht stand. Versuche, durch Zusatz von Essigsäure die Wirkung zu verbessern, hatten zwar etwas Erfolg, nach öfterem Waschen ging aber die Imprägnierung verloren. Es wurden alle Wolframsalze untersucht und unter den verschiedensten Bedingungen angewandt. Am besten schienen Zink- und Zinnwolframate der Behandlung mit Seife und Bürste zu widerstehen. Es erwies sich aber bald, daß man mit den Wolframaten nicht zum gewünschten Ziele kommt und es wurden nun Ferrocyanide, Aluminate, Arseniate, Antimoniate, Zinkate und Plumbate in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Es erwies sich, daß die besten Resultate bei Anwendung von Zinnsalzen zu erreichen sind und es gelang endlich auch, ein allen Anforderungen entsprechendes Verfahren auszuarbeiten. Der Stoff wird durch eine Lösung von etwa 45° Tw. Natriumstanat gezogen, dann ausgepreßt um den Ueberschuß zu entfernen und wird zur Trocknung über heiße Kupferwalzen geleitet; nach diesem Trocknen gelangt der Stoff in eine Ammonsulfatlösung von etwa 15° Tw., wird abermals ausgepreßt und getrocknet. Neben dem ausgefällten Zinnoxyd enthält der Stoff jetzt noch Natriumsulfat, und dieses wird entfernt durch Passage durch Wasser. Der Stoff wird nun getrocknet und der üblichen Fertigbehandlung unterworfen. Versuche unter den schärfsten Bedingungen zeigten, daß der Stoff vollständig feuerfest ist, Seife und Bürste entfernen die Schutzmittel auch nach häufigstem Waschen nicht. Die Imprägnierung hält an, solange der Stoff anhält. Die große Widerstandsfähigkeit gegen Wasser deutet darauf, daß das Zinnoxyd nicht bloß als unlöslicher Niederschlag auf dem Stoffe haftet, sondern mit der Faser eine Verbindung eingegangen ist, die durch den schwachen Alkaligehalt der Seife nicht angegriffen wird. Die Behandlung beeinflußt auch zarte Farben nicht, der Stoff reizt nicht, auch die empfindlichste Haut wird von ihm nicht gereizt, ja nach der Behandlung fühlt sich der Stoff weicher und angenehmer an. Was wohl am wenigsten zu erwarten war, ist die Tatsache, daß der Stoff fester wird; wie Versuche, die von der Handelskammer in Manchester vorgenommen wurden, zeigen, nimmt die Zerreißfestigkeit der so behandelten Flanellette um etwa 20% zu. Der dauernd imprägnierte Flanellette wird jetzt von der Fabrik Whipp Bross and Tod in Manchester hergestellt und unter dem Namen „Nonflam" in den Handel gebracht. Trotz des hohen Preises des Zinns, welches jetzt mit 1050 Dollars pro t notiert, sind die Mehrkosten dieser Behandlung nur 2 cents pro Yard. Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist nicht auf Flanellette beschränkt, alle Baumwollstoffe können auf diese Weise imprägniert werden.

Bücher-Besprechungen.

Das Materialprüfungswesen unter besonderer Berücksichtigung der am Kgl. Materialprüfungsamte zu Berlin-Lichterfelde üblichen Verfahren im Grundriß dargestellt. — Unter Mitwirkung von Geh. Oberregierungsrat Prof. Dr. Martens, sowie zahlreicher Sonderfachleute herausgegeben von **Prof. Dr. F. W. Hinrichsen**. — Mit 215 Textabbildungen. — Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart. — Preis Mk. 18.—.

Das Materialprüfungswesen nach der chemischen, physikalischen und mechanischen Seite hin hat in neuerer Zeit eine stetig zunehmende Bedeutung für das technisch-wissenschaftliche und wirtschaftliche Leben erlangt. In einem Zeitraum von noch nicht 50 Jahren haben die Materialprüfungsämter, an der Spitze das von A. Martens geleitete kgl. preußische Amt zu Großlichterfelde bei Berlin einen ungeahnten Aufschwung genommen. Die Hauptaufgabe der Materialprüfungsämter besteht darin, die Verfahren, Maschinen, Instrumente und Apparate für das Materialprüfungswesen der Technik im öffentlichen Interesse auszubilden und zu vervollkommnen. In zweiter Linie haben die Materialprüfungsämter unmittelbar die Prüfung von technischen Materialien und Konstruktionsteilen vorzunehmen, meist auf bestimmte Anträge von Behörden oder Privaten. Soweit es die Mittel zulassen — ein Zuverfügungstellen größerer Beiträge hiefür wäre erwünscht — sollen auch Aufgaben bearbeitet werden, deren Lösung an sich im wissenschaftlichen, allgemeinen oder öffentlichen Interesse liegt. Eine Reihe von Industrien, wie die Papierfabriken, Zementfabriken, Fabriken isolierter Leitungen etc. gehen an die Aufstellung von Normalien unter Inanspruchnahme der Materialprüfungsämter, welche kraft ihrer führenden Rolle in den großen nationalen und internationalen Verbänden für die Materialprüfungen der Technik eine Legitimation zur Festsetzung einheitlicher Prüfverfahren und von einheitlichen Lieferungsbedingungen haben. Wichtig ist auch die Sachverständigen- bezw. schiedsrichterliche Tätigkeit der Aemter bei gerichtlichen, Zoll- und Patentstreitigkeiten. Diese Tätigkeit kann auf Verlangen beider Parteien von der betr. entscheidenden Instanz in Anspruch genommen, sie kann aber auch von den Parteien direkt vereinbart werden, unter Umgehung des Gerichts. Auf diesen Modus dringend hinzuweisen, sollten alle Industriellenverbände sich angelegen sein lassen. Statt an Rechtsanwälte und Gerichte große Summen zu zahlen und schließlich, wenn Zeit und Geld verloren ist, sich an unparteiische, technische Sachverständige zu wenden, ist es doch sicher vernünftiger, von vornherein für jeden Streitfall letztere zu vereinbaren! Im Ausland ist man in dieser Beziehung praktischer; so ist es z. B. vorgekommen, daß das Amt zu Berlin-Lichterfelde bei Streitigkeiten zwischen zwei ausländischen Firmen, z. B. bei Kohlenlieferungen, zum Schiedsrichter eingesetzt und — unter Umgehung des Gerichts — die Analyse und Heizwertbestimmung des Amtes unmittelbar als maßgebend anerkannt wurde. Neben den vorerwähnten wesentlichsten Aufgaben des Materialprüfungsamtes gehören noch zu seinen Obliegenheiten der Unterricht und die Abhaltung von Uebungen für Studierende der technischen Hochschulen, die Ausbildung von Herren aus der Praxis im Materialprüfungswesen, schließlich noch die Unterstützung der Sonderforschung auf bestimmten Gebieten des Materialprüfungs-

wesens durch Gewährung der Mitbenützung von Einrichtung an fremde Forscher. Im übrigen sei auf den ersten, allgemeinen Teil vorliegenden Buches hingewiesen, in welchem die Ziele, Aufgaben und die Organisation von Materialprüfungsämtern und die Praxis des Verkehrs mit derartigen Anstalten unter besonderer Berücksichtigung der an dem kgl. preußischen Amte zu Berlin-Lichterfelde bestehenden Verhältnisse behandelt werden. — Diesem kürzeren, einleitenden Teil folgt der ausführliche spezielle Teil, worin auf Grund der im Berliner Amt vorliegenden Erfahrungen die Prüfungsverfahren der wichtigsten Gebiete mitgeteilt werden. Zunächst wird (von G. Fick, E. Deiß, E. Kedesdy und W. Böttcher) die mechanische, metallographische und chemische Prüfung der Metalle als der wichtigsten Konstruktionsstoffe für das Maschinen- und Bauwesen abgehandelt. Hieran schließt sich die chemische Analyse der Erze und die chemische und mechanische Prüfung der Anstrichfarben. An zweiter Stelle stehen sodann die Baumaterialien (H. Burchartz, F. W. Hinrichsen). Darauf folgen Papier (G. Dalén) und Tinte (F. W. Hinrichsen), woran sich die Rohstoffe, Erzeugnisse und Hilfsmaterialien der Textilindustrie (P. Heermann) schließen. Sodann wird die Prüfung von Heizmaterialien (Taczak) und Wasser für technische Zwecke (Hinrichsen), weiter von Fetten und Oelen (Marcusson, Schwarz) behandelt. Für unsere Leser von besonderem Interesse ist das von K. Memmler und F. W. Hinrichsen bearbeitete Kapitel Kautschuk, worin der Erstere die mechanische Prüfung von Weichgummi, der letztere die chemische Prüfung von Rohkautschuk und vulkanisierten Kautschuk bespricht. Es folgen noch Kapitel über Leder (von P. Maffia) und über Sprengstoffe (von E. Kedesdy).

Das vorliegende, sehr gut ausgestattete Werk, das in knapper Form einen Ueberblick über das gesamte Gebiet des Materialprüfungswesens gibt und in dem die mechanische, physikalische und chemische Prüfung in gleicher Weise zu ihrem Rechte kommen, wird sicher viele Freunde sich erwerben. -s.

Industrielle Chemie. Unter Mitarbeit von zahlreichen Männern der Wissenschaft und Praxis, herausgegeben von **Dr. R. Escales.** Mit 21 Textabbildungen. — Verlag von Ferdinand Enke in Stuttgart. — Preis geh. Mk. 12.—, geb. Mk. 13.40.

Das Buch stellt sich die Aufgabe alles zusammenzufassen, was der Leiter eines industriellen Unternehmens wissen oder wenigstens einigermassen übersehen muß. Es erscheint gewiß berechtigt, neben der Forschung und der speziellen Technik auch die Verwaltung der Fabriken zu berücksichtigen und dürfte das vorliegende Buch Manchen unserer Leser willkommen sein. -s.

Lehrbuch für Macrame-Knüpfarbeit. Von **Elfriede Knorr,** Zeichnerin, Barmen.

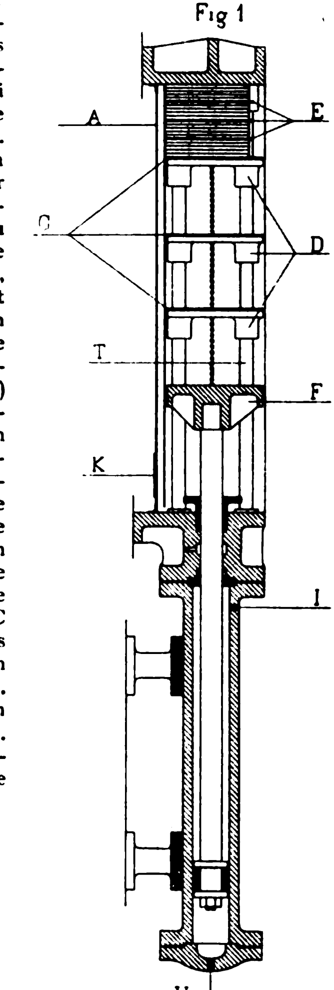
Die Ausführung von Knüpfereien war von jeher eine der reizvollsten Techniken, an der sich besonders Frauenhände gern versuchten. Elfriede Knorr, die Verfasserin des im vorigen Herbst erschienenen Werkes „Neue Muster für Macrame-Knüpfarbeit" läßt soeben wieder im Verlage von G. Hedeler in Leipzig ein Lehrbuch unter obigem Titel erscheinen (Preis 1.50). Das uns vorliegende, sehr gut ausgestattete Büchlein gibt einen geschlossenen Lehrgang der Technik und daran anschließend eine Fülle leichter, lohnender und stilvoller Muster für allerhand Gebrauchsgegenstände. Das Buch kann jeder Schule wie auch Privaten und Privatlehrerinnen zur Anschaffung sehr empfohlen werden; es eignet sich vorzüglich für den Handarbeitsunterricht.

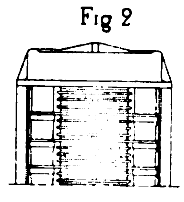
Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

Oesterreichisches Patent 54819. Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. in Elberfeld. Verfahren zur Herstellung von haltbaren, viskosen Zelluloselösungen. Es ist bekannt, daß die bei der Kunstseidenfabrikation abfallenden Hydrate bestimmter Zusammensetzung sich in Ameisensäure ohne Zusatz eines Kondensationsmittels nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Veresterung zu einer technisch wichtigen Lösung von Zelluloseformiat in Ameisensäure verarbeiten lassen. Gewöhnliche gebleichte oder merzerisierte Zellulose löst sich unter diesen Verhältnissen nicht. Es hat sich nun gezeigt, daß man bei Verwendung eines Gemisches von Ameisensäure und konzentrierter Phosphorsäure auch gewöhnliche Zellulose in Lösung bringen kann. Auch die als Abfälle von der Kunstseidefabrikation bekannten Zellulosehydrate gehen unter diesen Umständen in Lösung, möglicherweise unter Bildung neuer saurer Komplexe. Es ist auch bekannt, daß Essigsäure und Phosphorsäure geeignet sind, Lösung von Zellulose zu bewirken. Demgegenüber besitzt das Gemisch Phosphorsäure-Ameisensäure nicht nur den Vorteil größerer Billigkeit, sondern die Lösung geht leicht schon in einigen Stunden vor sich. Es werden z. B. in 1 kg Ameisensäure (ca. 99%), vermischt mit 1 kg konzentrierter Phosphorsäure, 200 g entfettete, schwach gebleichte Baumwolle eingerührt. Nach einigen Stunden hat sich ohne weiteres Rühren die Zellulose in eine bräunliche, sirupöse, viskose Flüssigkeit verwandelt. Ersetzt man die Baumwolle in diesem Beispiele durch Kunstseidenabfälle, so entsteht in der halben Zeit schon ein nur leicht gelb gefärbter Sirup. Die Lösungen sollen in üblicher Weise zu Fäden usw. verarbeitet werden. S.

Französisches Patent 442019. Société anonyme „La Soie Artificielle". Vorrichtung zur Behandlung von Stoffen, die getränkt und gepreßt werden müssen, besonders zur Herstellung von Alkalizellulose. Die Vorrichtung ist besonders bestimmt für die Behandlung von Stoffen mit ätzenden Flüssigkeiten, bei der man das Berühren der mit der Lauge getränkten Stoffe vermeiden will, z. B. bei der Herstellung der Alkalizellulose für die Erzeugung von Viskose. Die Vorrichtung besteht aus einem Troge für das Tränken und aus einer Presse. Beide Teile sind so mit einander verbunden, daß, wenn die zu behandelnden Stoffe die gewünschte Zeit in der Lauge gewesen sind, der Ueberschuß an Lauge entfernt werden kann, ohne daß zwischen dem Tränken und dem Pressen die Stoffe aus dem Troge entfernt werden müssen. Der Trog A (Fig. 1) ist durch bewegliche gelochte Platten C in eine Anzahl Abteilungen geteilt. Die Platten C sind auf Trägern T geführt, die auch dem Preßkopfe F zur Führung dienen. Die Holzstoffblätter, die mit der Lauge behandelt werden sollen, werden zwischen die Platten C gelegt, die durch die Führungen T in ihrer Lage gehalten werden. Die Platten C werden durch bewegliche, ebenfalls gelochte Platten E in geeigneten Abständen voneinander gehalten. Das Pressen geschieht durch den hydraulisch bewegten Preßkopf F. Die Bewegung der Presse wird begrenzt durch Anschläge D, die





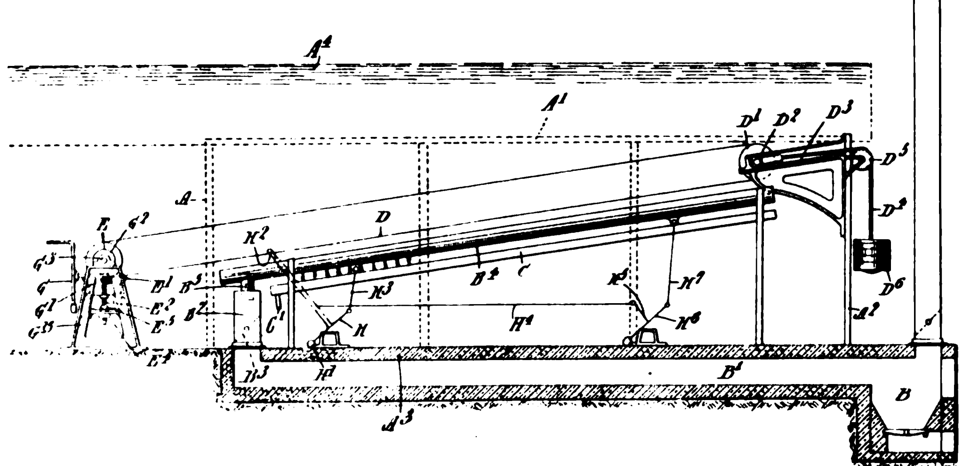
von den Platten C getragen werden oder unabhängig von den Platten auf den Führungen T ruhen. Die Vorrichtung arbeitet in folgender Weise: Die zu tränkenden Blätter werden in kleinen Paketen zwischen die beweglichen Platten E gelegt und diese in die Zwischenräume zwischen den Platten C eingelegt. Dann läßt man die Lauge in den Trog A ein und läßt sie die nötige Zeit einwirken. Hierauf stellt man die Presse an, ihre Vorwärtsbewegung wird gehemmt, wenn die Platten C und der Preßkopf F in Berührung mit den Anschlägen D kommen. Figur 2 zeigt das Ende des Troges A nach vollendeter Pressung. Der Ueberschuß an Lauge fließt durch die Oeffnung K am Boden des Troges A ab. Der Preßkolben geht dann zurück und die Holzstoffblätter werden zugleich mit den gelochten Platten E aus dem Troge entfernt. H und I sind die Oeffnungen zur Zuführung und Ableitung des Druckmittels, das den Preßkolben bewegt. S.

Französisches Patent 443621. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. Verfahren zur Herstellung sehr glänzender Fäden, Films oder anderer Produkte aus Viskose mittels eines Spinnbades aus einer gesättigten Salzlösung und Schwefelsäure. Saure Spinnbäder sind bei der Fällung eines löslichen Xanthogenatfadens aus Viskoselösung und bei der nachfolgenden Ueberführung des Xanthogenats in unlösliches Zellulosehydrat bereits vorgeschlagen worden, es ist jedoch über die Natur dieses Fällbades nichts bekannt geworden, auch nicht darüber, welche Mengen Säure zugesetzt werden müssen, damit man einen brauchbaren glänzenden Faden erhält. Die Verwendung gesättigter Salzlösung, die mit Säure versetzt ist, gibt nicht in allen Fällen ein brauchbares Produkt. Nimmt man z. B., wie es bekannt ist, Schwefelsäure und löst darin Bisulfat, so daß der Gehalt an freier Schwefelsäure etwa 20% beträgt, so erhält man sofort einen Zellulosehydratfaden, der unlöslich im Wasser ist und keinen Glanz zeigt. Nimmt man weniger Schwefelsäure und gibt z. B. zu gesättigter Natriumsulfatlösung 6—7% Schwefelsäure, so bildet sich kein unlösliches Zellulosehydrat, sondern es wird Viskose ausgesalzen. Es scheidet sich aber Schwefel aus und man erhält auf den oberen Schichten des Produktes einen bläulichen Belag. Löst man den Schwefel weg, so ergeben sich matte Stellen, die den Glanz des

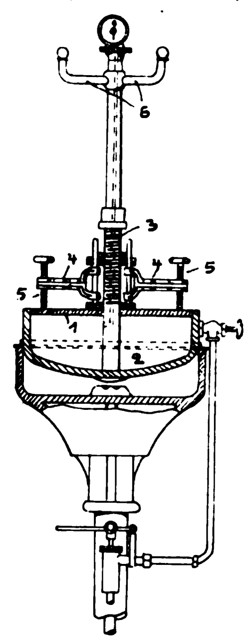
Endproduktes beeinträchtigen. Schwaches Ansäuern der gesättigten Salzlösung mit z. B. 0,5% Schwefelsäure läßt die Fällung nur sehr langsam entstehen. Alle diese Uebelstände lassen sich vermeiden, wenn man die gesättigte Salzlösung mit 1—5% Schwefelsäure versetzt. Wenn man z. B. in 100 Teilen Wasser 10 Teile neutrales Natriumsulfat löst und zu der Lösung 1—5 Teile Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 setzt, so erhält man ein Spinnbad, welches eine rasche Fällung des Xanthogenats gibt ohne Abscheidung von Schwefel auf der Oberfläche des Produktes. Um das Produkt in unlösliches Zellulosehydrat überzuführen, unterwirft man es der gebräuchlichen Nachbehandlung, z. B. erhitzt man es oder behandelt mit einem Bade von Sulfhydrat und Kochsalz oder einem analogen Mittel. Das Endprodukt ist außerordentlich glänzend, fest und elastisch. S.

Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 251728 v. 30. III. 1911. Robert Derry in Singapore. Vorrichtung zum Räuchern von Kautschukmilch. Die Heiz- und Räucherkammer, in der der Milchsaft zum Gerinnen gebracht wird, ist von Wänden A, A^1, A^2, A^3 und von dem Dach A^4 eingeschlossen. Die Wärme und der Rauch werden in einer Feuerung B erzeugt und durch einen Zug B^1 in ein Ventilgehäuse B^2 geleitet, das eine Klappe B^3 enthält und durch einen Stutzen B^5 mit einem schrägen Rohr B^4 in Verbindung steht, das zweckmäßig aus verzinktem Eisenblech besteht. Dieses Rohr B^4 ist an der Unterseite seiner ganzen Länge nach mit einer Anzahl kleiner Löcher versehen, und der Stutzen B^5 ist derart lose in die Kammer B^2 eingesetzt, daß er sich bei Bewegung der Röhre B^4 darin bewegen kann. Unter der Röhre liegt eine schräge Rinne C mit einem Ableitungsrohr C^1, das außerhalb der Räucherkammer mündet. Der Kautschuksaft wird mittels eines schrägen endlosen Bandes D in die Räucher- und Heizkammer eingebracht. Das Band ist innerhalb der Kammer um Scheibe D^1 gelegt, deren Lager D^2 in Führungen D^3 verschiebbar sind. An den Lagern der Zapfen D^2 greift ein Kabel D^4 an, das über eine Scheibe D^5 läuft und an seinem freien Ende ein Gewicht D^6 trägt. Außerhalb der Kammer ist das Band D über eine Scheibe E geführt; für den Hindurchgang des Bandes D sind in der Wand A der Räucherkammer schlitzförmige Oeffnungen vorgesehen. Unter der Scheibe E befindet sich ein Trog E^1, der mit der Kautschukmilch gefüllt ist und von einer Spindel E^2 getragen wird. Die Spindelmutter sitzt in der Nabe des Handrades E^5, so daß der Trog E^1 durch Drehen dieses Handrades entweder gegen das Band D gehoben oder gesenkt werden kann. Dem Behälter (E^1) wird die Kautschukmilch aus einem Vorratsbehälter zugeführt, der mittels einer vom Antrieb für das endlose Band (D) bewegten Vorrichtung so gekippt wird, daß die Milch dem Behälter (E^1) ungefähr in demselben Maße zuströmt, wie sie daraus von dem Förderbande (D) entnommen wird. Eine Vorrichtung zum Verstellen des Rohres B^4 besteht aus einem Hebel H, der bei H^1 gelagert und mit einem Handhebel H^2 vereinigt ist. Mit dem freien Ende des Hebels H ist das Rohr B^4 durch eine Lenkstange H^3 verbunden. Durch eine Lenkstange H^4 steht Hebel H^2 mit einem Arm H^5 eines zweiten Hebels H^6 in Verbindung, der durch Stange H^7 auf das Rohr B^4 wirkt. Beim Betriebe wird der Saft aus dem Vorratsbehälter in den Trog E^1 eingefüllt, bis die Außenfläche des Bandes D gerade den Flüssigkeitsspiegel berührt und sich mit einer dünnen Schicht belädt. Das zum Kippen des Behälters dienende Getriebe ist so eingestellt, daß der Saft aus dem Behälter dem Trog E^1 ungefähr in demselben Maße zugeführt wird, wie er daraus durch das Band D entnommen wird. Das Band D trägt den aufgenommenen Saft in die Räucherkammer, die durch den einströmenden Rauch auf ungefähr 38° C. erwärmt worden ist. Der durch die Oeffnungen des Rohres B^4 austretende Rauch stößt gegen die Rinne C und wird dadurch vom größten Teil der in ihm enthaltenen Feuchtigkeit, des Naphthalins und dem Ruß befreit. Der so gereinigte Rauch trifft sodann auf den vom Bande D mitgeführten Saft, so daß der Kautschuk zu einer festen Schicht erstarrt. Aus dem Trog E^1 wird sodann eine neue Menge Kautschukmilch aufgenommen, die sich auf die zuvor geronnene Schicht auflegt. Ist eine genügende Menge Saft auf dem Bande D zum Gerinnen gebracht worden, so wird sie davon abgestreift und in der üblichen Weise weiterbehandelt. H.

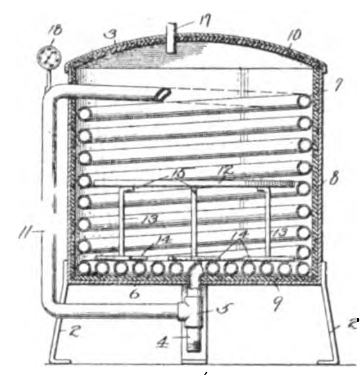


Französisches Patent Nr. 442525. Georg Luigi Pauer in Oesterreich. Vulkanisiervorrichtung. Ueber dem Deckel 1 des Dampfkessels 2 sind an einer Spindel 3 mehrere drehbare Arme 4 einstellbar angeordnet, die eine Anzahl von Muttern zur Aufnahme von Preßschrauben 5 tragen. Der zu vulkanisierende Gegenstand, z. B. ein Radreifen, wird mit der zu behandelnden Stelle auf den Deckel 1 gelegt und mittels einer der Preßschrauben 5 angedrückt. Der Reifen hängt hierbei zweckmäßig auf den Armen 6. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1030251. Emil Bronnert in Niedermorschweiler bei Mülhausen und Max Fremery in Oderbruck. Verfahren zur Herstellung von Zelluloseprodukten. Kupferammoniak-Zelluloselösungen werden in ein Fällbad, enthaltend kaustische Soda und eine zuckerhaltige Substanz gebracht, die sich mit der geringsten Menge Kupfer in dem gefällten Zellulosefaden zu einer Verbindung vereinigt, welche von dem Faden entfernt und in dem vorhandenen Soda reduziert wird. K.

Amerikan. Patent Nr. 1029684. Alexander C. Hopkins und Horace M. Morgan in Princeton (Indiana) V. St. A. Vulkanisierkessel. Der Kessel enthält am Boden eine Rohrspirale 6, welche mit dem Rohr 7, das in Schraubenwindungen innen am Kesselmantel entlang geführt ist, in Verbindung steht. Zwischen den Rohren und den Kesselwandungen sind Asbestauskleidungen 8, 9 vorgesehen, auch der Deckel 3 ist mit einer solchen Schicht 10 bedeckt. An das Dampfzuleitungsrohr 4 ist ein T-Stück 5 angeschlossen, das unmittelbar mit der Spirale 6 und durch Rohr 11 mit dem Rohrsystem 7 verbunden ist. Die zu vulkanisierenden Gegenstände werden auf eine Platte 12 gelegt, welche von Füßen 13 aus Draht getragen werden. H.



Wirtschaftliche Rundschau.

Die gegenwärtige Lage der Kunstseiden-Industrie in Deutschland. (Von Dr. Arnold Bernstein, Chemnitz.) Wir sind es gewohnt, daß die deutsche chemische Industrie, zu deren Gebiet auch die Fabrikation der Kunstseide gehört, ihren Export fortdauernd vergrößert, und es ist daher zu verwundern, daß seit Jahren in dieser Industrie das Umgekehrte der Fall ist. Der Import wächst erheblich, der Export geht zurück. Der Import von Kunstseide in der ersten Hälfte dieses Jahres betrug 1147000 kg, der Export nur 276300 kg. Im ersten Halbjahr 1911 war der Import 729500 kg, der Export dagegen 311900 kg. Man kann als Erklärung angeben, daß der Verbrauch an Kunstseide fortdauernd im Wachsen begriffen ist, aber diese Erklärung allein genügt nicht, denn die deutschen Fabriken haben auch ihre Fabrikation vergrößert. Es ist klar, daß hier Verhältnisse anderer Art eine Rolle spielen müssen, die im folgenden auf Grund des bisherigen Entwicklungsgangs auch für diejenigen Leser, welche dieser Industrie fernstehen, dargelegt werden sollen. Es ist wenig bekannt, daß die Anfänge der praktischen Verwendung der Kunstfäden in der elektrischen Industrie zu suchen sind. Während sich Graf Chardonnet in Frankreich noch vergeblich bemühte, durch Auflösung der Kollodiumwolle einen Faden herzustellen, welcher in der Textilindustrie verwendet werden konnte, hatten Weston in Amerika und Wilson Swan in England derartige Fäden nach Verkohlung in den Glühlampen verwendet. Noch heute werden die Fäden der Kohlenfadenlampen hauptsächlich aus diesem Material hergestellt. Im Jahre 1890 wurde die erste Fabrik nach dem Charbonnet-System in Besançon eingerichtet. Die neue

Fabrikation brauchte neue Maschinen, die erst erfunden werden mußten; und so hat es mehrere Jahre gedauert, bis ein Erfolg kam, der dann auch überraschend groß war und anhielt, bis in den letzten Jahren ein Rückgang der Erträgnisse stattfand. Die erste Kunstseidefabrik, welche in deutsche Hände überging, ist 1894 in Glattbrugg und die zweite 1895 in Spreitenbach, beide bei Zürich errichtet worden; diese Fabriken gingen im Jahre 1900 an die Vereinigten Kunstseidefabriken in Frankfurt a. M. über. Auch von diesem Unternehmen, welches nach einem verbesserten Chardonnet-System arbeitet, weiß man, daß es jahrelang sehr hohe Dividenden gezahlt hat, welche in den letzten Jahren allmählich zurückgingen. Von seiten des deutschen Generalkartells der Sprengstoff- und Pulverfabriken unter Führung der Dynamit-Akt.-Ges. vormals Nobel & Co. und den Vereinigten Köln-Rottweiler Pulverfabriken wurde im Jahre 1902 eine Kunstseidefabrik nach dem Chardonnet-Verfahren in Jülich errichtet; und wenn auch die Erträgnisse dieser Fabrik öffentlich nicht bekannt sind, so ist doch anzunehmen, daß der Verlauf ein ähnlicher gewesen ist, wie der bereits geschilderte. Alfred Nobel scheint sich auch in den letzten Jahren seines Lebens für Kunstseide interessiert zu haben, denn seine letzte Erfindung bezieht sich auf eine Düse, welche zum Verspinnen von Kunstseide viel benutzt worden ist. Ganz anders, als hier geschildert, liegen die Verhältnisse der Chardonnet-Fabriken in Belgien, denn diese sind noch jetzt in der Lage, sehr hohe Dividenden zu zahlen. Es ist bereits in der Oeffentlichkeit erwähnt worden, daß Belgien durch geringe Preise für Alkohol und Aether, welche für die Auflösung der Kollodiumwolle benutzt werden, bisher wesentlich billiger fabrizieren konnte als Deutschland; und der oben erwähnte Import der Kunstseide ist hauptsächlich Chardonnet-Seide aus Belgien. Im Jahre 1899 entstanden zwei Fabriken nach einem ganz neuen System, nämlich eine in Oberbruch im Rheinland und die andere in Niedermorschweiler im Elsaß; beide gehören jetzt zu den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken in Elberfeld, deren außergewöhnlicher Erfolg sich in dem hohen Stand ihrer Aktien kennzeichnet. Die technische Grundlage dieses Unternehmens war die Verbesserung eines schon früher bekannten Verfahrens, Baumwolle in ammonikalischer Kupferlösung aufzulösen, wobei man eine Lösung erhält, die technisch als verspinnbar bezeichnet wird. Man hat angenommen, daß ein Patent der Glanzstoff-Fabriken den großen Erfolg dieses Unternehmens begründet hat, aber es kann als noch sicherer angenommen werden, daß die Verbindung des Großkapitals mit vorzüglichen technischen Kräften diesen Erfolg herbeigeführt hat. Es sei hier nebenbei bemerkt, daß die Beteiligung der Banken an der Entwicklung der Industrie in Deutschland, die man in diesem Maße weder in England noch in Amerika kennt, die Wirkung gehabt hat, daß Deutschland in einzelnen Industriezweigen eine sehr hervorragende Stellung einnimmt. Die Kupfer-, auch Paulyseide genannt, läßt sich billiger herstellen als Chardonnet-Seide. Solange die Glanzstoff-Fabriken auf guten Preis hielten, hat sich die Konkurrenz für die Chardonnet-Fabriken nicht sehr fühlbar gemacht; als aber auch die belgischen Chardonnet-Fabriken die Preise herabsetzten, kamen die deutschen Fabriken in die oben geschilderte Lage. Es würde zu weit führen, auf die verschiedenen verfehlten Unternehmungen einzugehen, welche die Verwendung eines anderen Rohstoffes als Baumwolle und Zellstoff des Holzes zum Gegenstand ihrer Unternehmungen gemacht haben, und es sei nur kurz erwähnt, daß diese Gründungen alle fehlgeschlagen sind und nicht wenig dazu beigetragen haben, Unternehmungen auf diesem Gebiete in Mißkredit zu bringen. Vor bereits 20 Jahren hatten zwei hervorragende englische Chemiker Croß und Bevan die Entdeckung gemacht, daß Zellulose, z. B. Sulfitzellstoff, in geeigneter Weise mit Alkalien behandelt, imstande ist, mit Schwefelkohlenstoff eine lösliche Verbindung zu bilden. Die Auflösung dieses Körpers hat die erforderlichen Eigenschaften einer verspinnbaren Masse, welche in geeigneten Flüssigkeiten zum Erstarren gebracht werden kann, das heißt, man konnte daraus Kunstfäden herstellen. Wenn es statthaft wäre, eine chemische Verbindung als launenhaft zu bezeichnen, so würde dieser Ausdruck hier sehr passend sein. Die Schwierigkeiten waren in diesem Falle so groß, daß die Fundamentalpatente von Croß und Bevan erloschen waren, ehe es möglich wurde, nach dem Viskose-Verfahren, wie die neue Bezeichnung lautete, eine brauchbare Kunstseide herzustellen. Eine englische Firma Courtauld & Co. hat das Verdienst, durch große Ausdauer zuerst einen Erfolg erzielt zu haben, während in Deutschland trotz der enormen Mittel, welche Fürst Donnersmarck seiner Fabrik in Sydowsaue zur Verfügung gestellt hat, noch ein mittelmäßiges Produkt auf den Markt gebracht wurde. Um zu verstehen, welchen Einfluß das neue Verfahren auf die Preisgestaltung im Kunstseidemarkte haben mußte, sei hier erwähnt, daß der Materialverbrauch zur Herstellung von 1 kg Kunstseide nach dem Chardonnet-Verfahren in Deutschland 7 Mk. kostet, nach dem Viskose-Verfahren aber nur 2,25 Mk. Auch die Kupfer-Seide stellt sich erheblich höher in den Herstellungskosten; und da diese keinerlei Vorzüge vor der Viskose hat, so muß man zum Schluß kommen, daß sowohl die Kupfer- als auch die Chardonnet-Seide ihre Existenzberechtigung verloren haben. Unter diesen Umständen ist es verständlich, daß die Vereinigten Glanzstoff-Fabriken die Patente des Fürsten Donnersmarck erworben haben, und die Folge sind die üblichen Patentstreitigkeiten. Was in Sydowsaue nicht gelungen war, das gelang in anderen Fabriken in Deutschland. Die Vereinigten Kunstseidefabriken in Frankfurt a. M. hatten schon frühzeitig die Bedeutung des Viskose-Systems erkannt, selber Verbesserungen darin gemacht und gegenwärtig die Fabrikation in großem Maßstabe mit Erfolg aufgenommen. Auch die Fabrik von Küttner in Pirna (Elbe) fing an, eine erfolgreiche Viskose-Seide herzustellen. Bei den oben erwähnten Patentstreitigkeiten handelt es sich nicht mehr um Fundamentalpatente, die bereits verfallen sind, sondern nur um die Herstellung einer besonderen Flüssigkeit, in welcher die Fäden zum Erstarren gebracht werden, das sogenannte Fällbad. Mag der Ausgang dieses Prozesses sein wie er will, so ist es doch vom technischen Standpunkte aus sicher, daß die Herstellung einer guten Seide nach dem Viskose-Verfahren kein Monopol werden wird, zumal bessere Fällbäder als das gegenwärtige Streitobjekt in Aussicht stehen. Es entsteht nun die Frage: Wie wird sich die nächste Zukunft der Kunstseide-Industrie gestalten? Ist ein neues Verfahren in Sicht, welches eine weitere Umwälzung herbeiführen könnte? Diese letztere Frage muß mit Nein beantwortet werden. Es ist schon früher erwähnt worden, daß als Ausgangsmaterial praktisch nur Zellulose in Betracht kommt; es handelt sich also nur um die Möglichkeiten der Auflösung dieses Stoffes. Nach dieser Richtung hin ist von Chemikern in den letzten Jahren unermüdlich gearbeitet worden. Das Ideal eines einfachen Verfahrens wäre die Auflösung von Zellulose in Alkali ohne Mitwirkung von Schwefelkohlenstoff; aber leider geben die Zellulosen, welche sich derartig lösen lassen, keine brauchbaren Fäden. Am meisten Hoffnung hat man sich von der Verbindung der Zellulose mit Essigsäure gemacht, die ebenfalls von Croß und Bevan untersucht worden ist. Vom Standpunkt der Fabrikanten hat es etwas Verlockendes, die Essigsäure in dieser Verbindung als Kunstseide verkaufen zu können. Jedoch das Verfahren ist sehr teuer, und die Fäden haben nicht die Eigenschaften, welche man von der Seide verlangen muß. Dahingegen bietet diese Verbindung große Aussichten in der Herstellung von photographischen Films, um die gefährlichen Zelluloid-Films zu ersetzen. Das Viskose-Verfahren ist nun chemisch und maschinell vollständig durchgearbeitet, hat infolge seiner Billigkeit die Zukunft und ist für Deutschland von ganz besonderem Interesse, denn es bietet uns die Möglichkeit, der ausländischen Konkurrenz die Spitze zu bieten. Aus den eingangs erwähnten Zahlen über Import und Export muß man annehmen, daß nur die Hälfte der im Lande verbrauchten Kunstseide in Deutschland selbst fabriziert wird. Dabei steigt der Konsum fortdauernd. Es ist also jetzt der Zeitpunkt gekommen, in welchem die deutsche Industrie ihre Produktion verdoppeln kann, um vom Auslande unabhängig zu werden. (Allg. Ztg. Chemnitz.)

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Kelsterbach. Der „Frankf. Zeitung" vom November entnehmen wir folgende Mitteilungen: „Das starke Angebot, das in den letzten Tagen in den Aktien dieses Unternehmens hervorgetreten ist, hat in den Kreisen der Aktionäre ziemlich großes Aufsehen erregt, zumal die Notiz an der heutigen Börse gestrichen werden mußte. Allerdings sind die Aktionäre des Unternehmens an starke Kursschwankungen gewöhnt. In den Jahren 1905 und 1906 war der Kurs auf über 500 gestiegen, im August 1910 sank er bis auf 106 Proz.; Ende 1911 bis unter Pari, um bis zum April d. J. wieder auf 190 Proz. zu steigen. Gestern Abend wurde er bis auf 95 herabgedrückt und heute würde er sich noch wesentlich niedriger gestellt haben, wenn die Notiz nicht gestrichen worden wäre. Das im Abendblatt erwähnte Gerücht, daß der Gesellschaft von seiten ihrer Bankverbindungen der Kredit gekündigt worden sei, bestätigt sich nicht; Tatsache aber ist, daß die Gesellschaft wegen einer Krediterweiterung mit ihren Bankverbindungen (hauptsächlich Bank für Handel und Industrie in Darmstadt), sich ins Benehmen gesetzt hat und diese Verhandlungen sich anscheinend ziemlich schwierig gestalten. Ende 1911 betrug die Bankschuld der Gesellschaft Mk. 1½ Mill. (neben Mk. 0.69 Mill. sonstigen Kreditoren), gegen welche eine Sicherungshypothek gegeben worden war. Inzwischen sind durch die Betriebsumgestaltung der Gesellschaft, die bekanntlich von ihrem früheren Spiritusverfahren zum Viscose-Verfahren übergeht, offenbar neue Mittel nötig geworden, um deren Beschaffung es sich jetzt handelt. In der neuen Fabrikation wurde die Gesellschaft bekanntlich auch durch Anfechtungsprozesse gehindert, die in erster Instanz gegen die Gesellschaft entschieden worden sind, doch hat sie gegen dieses Urteil Berufung eingelegt. Immerhin wurde dadurch zweifellos im laufenden Jahr auch der Ertrag der Gesellschaft beeinträchtigt. Bekanntlich hat die Gesellschaft, nachdem ihre Dividende von 35 Prozent in den Jahren 1904 und 1905 später allmählich auf 20, 15, 10 und 8 Prozent reduziert worden war, im Jahre 1910 mit einem Verlust von Mk 1454385 und im Jahre 1911 mit einem Verlust von Mk. 791804 abgeschlossen; für beide Jahre wurde der Verlust aus der Reserve gedeckt, die sich dadurch auf Mk. 234518 reduzierte. Wie die Gesellschaft in 1912 gearbeitet hat, darüber liegen noch keine bestimmten Daten vor. Schon vor einiger Zeit wurde mitgeteilt, daß eine Dividende voraussichtlich nicht zur Verteilung kommen werde. Jetzt verlautet, daß darüber hinaus das laufende Jahr neuerdings einen Verlust bringen werde und nach Aufzehrung des Reserverestes sich vielleicht eine Unterbilanz ergeben könne. Gegenwärtig ist die Gesellschaft, wie wir erfahren, mit Aufträgen gut versehen, auch beurteilt die Direktion die Aussichten für die Zukunft günstig. Wir hören noch, daß der bisherige Direktor Becker Ende dieses Jahres infolge freundschaftlichen Uebereinkommens aus seiner Stellung ausscheidet." — Die Verhandlungen, welche die Gesellschaft wegen der Erweiterung ihres Bankkredits führte, sind zwar noch nicht definitiv abgeschlossen, aber doch so weit vorangeschritten, daß man an dem Zustandekommen des neuen Kredits nicht mehr zweifelt. Dadurch wird die Gesellschaft in die Lage versetzt werden, die Umgestaltung

ihrer Betriebseinrichtungen weiter durchzuführen. Bekanntlich hat die Gesellschaft bis vor kurzer Zeit nach dem Nitrozellulose-Verfahren gearbeitet, dessen Rentabilität aber durch die starke Steigerung der Spirituspreise sehr fraglich geworden ist. Infolgedessen ist sie damit beschäftigt, ihren Betrieb nach dem Viskose-Verfahren umzugestalten. Das ist für einen Teil des Betriebs bereits geschehen, während der größte Teil des neuen Viskose-Betriebes erst allmählich im Laufe des Jahres 1913 fertiggestellt sein wird. Einstweilen wird aber auch noch nach dem alten Nitrozellulose-Verfahren, für das noch ziemlich große Aufträge vorliegen, gearbeitet. Dieses Verfahren ergebe zu dem gegenwärtigen Preise nur einen geringen Nutzen, immerhin seien die vorliegenden Aufträge nicht verlustbringend, während der Viskose-Betrieb einen sehr beträchtlichen Gewinn lasse. Wie neulich bereits erwähnt, ist der Patentprozeß, der in Bezug auf das Viskose-Verfahren gegen die Gesellschaft angestrengt worden war, in erster Instanz zu ihren Ungunsten entschieden worden, worauf die Gesellschaft Berufung eingelegt hat. Jedoch wird mitgeteilt, daß das Verfahren, nach dem die Gesellschaft arbeitet, von dem Ausfall dieses Prozesses vollständig unabhängig sei. Es handele sich dabei zwar ebenfalls um ein Viskose-Verfahren, jedoch besitze die Gesellschaft dafür ihre eigenen Patente, so daß ihr Verfahren sich absolut nicht mit dem der übrigen Viskose-Gesellschaften decke. In den Kreisen der Gesellschaft nimmt man an, daß die Prozeß-Entscheidung zu ihren Gunsten ausfallen werde. Aber auch wenn das nicht der Fall sein sollte, werde die Gesellschaft dadurch in ihrem neuen Fabrikationsverfahren in keiner Weise behindert. Dazu wird gesagt, daß die Selbstkosten dieses neuen Verfahrens kaum verschieden seien von denen der übrigen Viskose-Fabriken. Das Viskose-Produkt der Gesellschaft war in der Zeit der Versuche naturgemäß noch nicht ganz vollwertig, so daß sich zunächst große Vorräte angesammelt haben. Jetzt soll es aber angeblich auf voller Höhe sein. Als sehr günstig wird in den Kreisen der Gesellschaft angesehen, daß die Nachfrage nach Kunstseide seit geraumer Zeit stark gestiegen ist und für das Fabrikat sich immer weitere Absatzmöglichkeiten erschließen. Immerhin wird man abzuwarten haben, ob es der Gesellschaft möglich sein wird, sich wieder derart zu heben, daß sie gegenüber den alten eingeführten Unternehmungen vollständig konkurrenzfähig sein wird. Die „Köln. Zeitung" schreibt: Der unerwartete gewaltige Kurssturz der Aktien dieses Unternehmens und besonders die ungünstigen Gerüchte über seine allgemeine Lage geben Veranlassung zu einigen fachmännischen Erklärungen, welche die Sache in etwas anderem Lichte erscheinen lassen und auch die Aktionäre interessieren dürften. Es mutet in den rheinischen Fabrikantenkreisen, worunter sich ebenfalls zahlreiche Aktionäre befinden, sonderbar an, daß erst jetzt die schwierigen Existenzbedingungen zur Sprache gebracht und hauptsächlich mit der geldlichen Lage des Unternehmens begründet werden. Demgegenüber ist es in den Kreisen der Verbraucher eine seit Jahren hinlänglich bekannte Tatsache, daß der Rückgang des Unternehmens in erster Linie durch die fortgesetzten Schwankungen in der Herstellung und damit in der Beschaffenheit des Erzeugnisses verschuldet ist. Die angekündigte Aenderung in der Leitung wird daher in Fachkreisen für die einzig richtige und schon längst erwartete Maßnahme angesehen, um wieder einen günstigen Aufschwung herbeizuführen, weil einzig und allein ein nach allen Richtungen einwandfreies Erzeugnis der Gesellschaft helfen und ihr unter den Reihen ihrer Wettbewerbsunternehmer den Platz einräumen kann, den sie in früheren Jahren besessen hat. Auch die Erweiterung der nach dem Viskose-Verfahren arbeitenden Abteilung dieser Firma — deren Erzeugnis „Luna" nunmehr im Markte bekannt ist — entspricht dem Bedürfnisse des Webstoffmarktes und dürfte ebenfalls zur künftigen Prosperität des Unternehmens beitragen.

„Plauener Kunstseidenfabrik, Aktiengesellschaft" in Plauen. Die Generalversammlung vom 10. September 1912 hat beschlossen, 1. das Grundkapital um fünfhunderttausend Mark, also auf eine Million Mark, durch Zusammenlegung der Aktien von 3 : 2 herabzusetzen, 2. das Grundkapital um fünfhunderttausend Mark durch Ausgabe von fünfhundert Stück auf den Inhaber lautende Vorzugsaktien von je eintausend Mark, also auf eine Million fünfhunderttausend Mark, wieder zu erhöhen. Die Vorzugsaktien erhalten 6% Vorzugsdividende ohne das Recht auf Nachforderung derselben; diese Dividendenberechtigung beginnt erst mit dem 1. November 1912 anteilig auf das laufende Geschäftsjahr. Von dem darüber hinaus verteilbaren Reingewinn erhalten die Stammaktien ohne das Recht der Nachforderung 6% Dividende. Der dann noch verbleibende verteilbare Reingewinn wird gleichmäßig auf Vorzugs- und Stammaktien nach dem Nennbetrag verteilt, und zwar für die Vorzugsaktien anteilig, beginnend mit dem 1. November 1912. Bei Auflösung der Gesellschaft erhalten die Vorzugsaktien vorweg den Nennbetrag mit 100%. Alsdann erst erhalten die Stammaktien ihren Nennbetrag mit 100%. Der etwaige noch zu verteilende Rest wird gleichmäßig nach dem Nennbetrage verteilt. Sobald die Stammaktionäre einmal 5 laufende Geschäftsjahre hintereinander je 6% Dividende zuerkannt erhalten haben, erlöschen ohne weiteres die Vorzugsrechte der Vorzugsaktien und es werden dann Vorzugs- und Stammaktien vollständig gleichgestellt.

Amtliche Zolltarif-Auskünfte und -Entscheidungen in Deutschland.

Tarifnummer 639. Zellhornplatten. Zollsätze 4 Mk. und 100 Mk. für einen Doppelzentner. Es sind sechs Musterabschnitte von Zellhornplatten vorgelegt. Sämtliche Proben zeigen eine perlmutterähnliche Musterung mit irisierendem Glanz, sie sind jedoch in der Masse mit bunten Farben gefärbt, so daß sie, da als Perlmutternachahmungen nur Waren angesehen werden können, die sowohl den dem Perlmutter eigentümlichen irisierenden Glanz als auch die dem Perlmutter eigentümliche Farbe besitzen, als Perlmutternachahmung nicht bezeichnet werden können. Nach dem Gutachten eines Sachverständigen sind die Muster 1 bis 5 beiderseitig roh, während Muster 6 auf der einen Seite poliert ist. Deshalb sind zu verzollen: Muster 1—5 als rohe Platten aus Zellhorn nach der Tarifnummer 639 mit 4 Mk. und Muster 6 als polierte Platte aus Zellhorn nach der Tarifnummer 639 mit 100 Mk. für einen Doppelzentner. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Zellhorn" Ziffer 1 und 2 und Anmerkung. Verwendungszweck: Herstellung von Messerheften, Bilderrahmen u. dergl. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 97. Dickterpentin. Zollfrei. Die als französischer Dickterpentin bezeichnete Warenprobe ist eine griesliche gelbe Masse mit angenehmem, terpentinölartigem Geruche. Ihre physikalisch-chemische Untersuchung hat folgendes ergeben: a) Brechungsvermögen bei 20° C. 1,529; b) Menge des aus 100 Gramm Probe im Wege der Wasserdampfdestillation gewonnenen Destillats 14,0 ccm; c) Brechungsvermögen des mit Natronlauge gereinigten Destillats 1,4720; d) Polarisation des mit Natronlauge gereinigten Destillats im 100 Millimeter-Rohre 29°; e) Farbe des mit Natronlauge gereinigten Destillats im 100 Millimeter-Rohre, wasserhell; f) Bromzahl des mit Natronlauge gereinigten Destillats im 100 Millimeter-Rohre 1,95; g) Verhalten bei der Storch-Morawskischen Reaktion, negativ. Das bei der Wasserdestillation nicht mit übergegangene Harz ist sehr spröde. Es enthält nur 4 Prozent unverseifbare Bestandteile (Resene). Die Ware ist als reiner natürlicher Dickterpentin nach der Tarifnummer 97 zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Terpentine". Die Ware soll zur Herstellung von Lacken Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich.

Tarifnummer 228. Siccatif français pour peinture und Siccatif parisien pour peinture à l'huile. Zollfrei. Die in Paketen von 500 Gramm Reingewicht eingehenden und auf diesen als Siccatif française pour peinture und Siccatif parisien pour peinture à l'huile bezeichneten beiden Warenproben sind weiße Pulver, die, mit Wasser angerührt, zu einer harten Masse erstarren. Nach der chemischen Untersuchung besteht: Siccatif français aus 13,47 Prozent Wasser, 6,43 Prozent Glühverlust, 32,40 Prozent Kalziumoxyd, 1,34 Prozent Zinkoxyd und Manganoxyd, 44,70 Prozent Schwefelsäure, 1,66 Prozent Verunreinigungen, wie Eisenoxyd. Siccatif parisien aus 18,44 Prozent Wasser, 1,47 Prozent Glühverlust, 32,48 Prozent Kalziumoxyd, 2,08 Prozent Zinkoxyd und Manganoxyd, Rest Schwefelsäure. In beiden Waren ist die Schwefelsäure an den Kalk gebunden, und zwar sind diese beiden Stoffe als schwefelsaurer Kalk oder Gips vorhanden. Irgendwelche Zubereitungsmittel enthalten sie nicht. Beide Waren sind als mechanische Gemenge anzusehen, für die eine besondere Tarifvorschrift nicht besteht. Da die Menge des beigemischten Zinkoxyds in beiden Waren unter 50 Prozent beträgt, auch nicht anzunehmen ist, daß diese Bestandteile in der Absicht beigemengt sind, um den Zoll dafür zu sparen, so sind die bemusterten Waren als gemahlener natürlicher Gips zollfrei zu belassen. Amtliches Warenverzeichnis Stichwort „Gips" Ziffer 1 Abs. 2 und Vorbemerkung 9. Die Ware soll als Trockenmittel für Oelfarben Verwendung finden. Herstellungsland ist Frankreich. Unter der Bezeichnung Siccatif français geht auch ein Trockenmittel in Aufmachungen für den Kleinverkauf aus Frankreich ein, das über 5 Prozent Zinkoxyd enthält und deshalb nach der Tarifnummer 336 mit 20 Mk. für einen Doppelzentner zollpflichtig ist.

Patentlisten.

Oesterreich.

55c. A. 3275/11. Josef Feldschmid in Wien. — Verfahren zur Herstellung von Platten und Gegenständen aus Holzstoff oder Pappe oder Gemischen von Holz- und Faserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Platten oder Gegenstände vor oder nach der äußeren Formgebung einige Minuten in eine siedende Mischung von Oelfirnis und syrischem Asphalt mit Zusatz von etwa 10% Sikkativ getaucht und sodann in Hitze von 100 bis 125° C. mindestens 24 Stunden getrocknet werden, worauf die Platten in an sich bekannter Weise in warmem Zustande einem Pressen unterworfen werden können. Ein Teil Asphalt kann durch Kolophonium ersetzt werden. — 12. IV. 11.

28b. A. 7708/11. E. Mészáros und D. L. Magyar in Ofen-Pest. — Verfahren zur Herstellung eines Ersatzstoffes für Leder, Gummi u. dgl. Pflanzliche oder tierische Faserstoffe, bezw. Haare werden mit einem bis zum Kochen erhitzten Gemisch von Firnis und Minium o. dgl. durchtränkt, sodann gepreßt u. getrocknet. — 12. IX. 11.

29a. A. 5153/11. Julius Hübner in Cheadle Hulme. — Vorrichtung zur Herstellung von künstlichen Fäden, bei der die Zelluloselösung aus einem oben offenen Behälter unter Eigendruck nach der Spinndüse gelangt und nach ihrem Austritt in einem ebenfalls offenen Trichter ausgezogen wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Faden zugleich mit der Koagulierlösung aus der stark

verengten unteren Oeffnung des Trichters frei austritt, um die Fadenbildung nur von der Druckhöhe des Zelluloselösungsbehälters und der Abflußöffnung des Trichters abhängig zu machen. — 13. VI 11 (16. VI. 10).

29b. A. 1787/12. L'Oyonnithe in Paris. — Verfahren zur Herstellung von Zellulose-Azetat: Zellulose oder ihre Umwandlungsprodukte werden mittels eines Gemenges von Eisessig und Essigsäureanhydrid, welchem Ammoniumbisulfat zugesetzt wird, esterifiziert. — 29. II. 12 (1. III. 11).

39a. A. 6176/10. Thomas Gare in New Brighton. — Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Gegenständen aus gepulverten Gummiabfällen: Der Gummi wird in kleinen Ladungen in das offene Ende einer rohrartigen Form von entsprechendem Querschnitt eingebracht und jede Ladung gegen die vorhergehenden Schichten gepreßt, so daß das intermittierende Empressen des Gummis in die Form einen intermittierenden Vorschub des komprimierten Gummis in dem geheizten Teil der Form bewirkt. — 2 VIII. 10 (21. VIII. 09).

39b. A. 1299/11. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung von Erythren und seinen Homologen, dadurch gekennzeichnet, daß man Zyklohexanol und seine Homologen bei Gegenwart oder Abwesenheit von die Zersetzung befördernden Mitteln durch Erhitzen auf Temperaturen über 500° zusetzt. — 11. II. 11 (11. III. 10).

39b. A. 10240/11. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung von Erythren, darin bestehend, daß man Petroleum, bezw. Petroleumfraktionen oder -Rückstände mit Hilfe von heißen Kontaktkörpern oder heißen Flächen zersetzt und aus den so erhältlichen Gasgemischen das Erythren abscheidet — 11. XII. 11 (10. I. 11).

12e. A. 8062/10. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden. — Verfahren zur Herstellung von Zellulose-Estern der Fettsäuren durch Behandlung von Zellulose oder ihr nahestehenden Umwandlungsprodukten mit Fettsäureanhydriden unter Zusatz von Mineralsäurechloriden, dadurch gekennzeichnet, daß man diese Behandlung bei Gegenwart oder Abwesenheit von Verdünnungsmitteln unter Zusatz von Sulfurylchlorid oder anderen Chloriden der Schwefelsäure vornimmt. In einen Anspruch, eine Ausführungsform, betreffend die Anwendung von Zellulose in scharf getrocknetem, von jeder Feuchtigkeit z. B. durch Erhitzen auf 105° möglichst befreitem Zustande. — 14. X. 10.

22d. A. 5/10. A. Licha und L. Pollak in Wien. — Verfahren zur Veredlung von Holz u. dgl.: Die Holzoberfläche wird durch Walzen mit scharfkantigen Riffeln oder dgl. quer zur Faserrichtung mit feinen, dicht nebeneinanderliegenden Einritzungen versehen und sodann einem Vakuum ausgesetzt; hierauf erfolgt unter erhöhtem Druck die Imprägnierung mit einer Masse aus mineralischen Bestandteilen, einem Klebemittel, wasserdicht und feuerbeständig machenden Lösungen, worauf unter Anwendung von Schablonen eine Farblösung gleichfalls unter Anwendung von Luftleere und Druckluft zur Erzielung eines bestimmten Musters und ein fixierender Ueberzug aus einer Zelluloidlösung und Formaldehyd aufgetragen wird. — 1. I. 10.

29b. A. 6306/11. Dr. J. C. Hartogs in Amsterdam. — Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden durch Hindurchführen der aus den Spinndüsen heraustretenden Fäden durch verschiedene Flüssigkeiten. Die Fäden gelangen aus der Fällflüssigkeit in eine nicht oder wenig mit der Fällflüssigkeit mischbare Flüssigkeit, welche auf den Fäden eine deren Zusammenkleben verhindernde Hülle erzeugt. — 21. VII. 11 (18. VIII. 10).

39b. A. 9964/11. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Beschleunigung und Vervollständigung der Polymerisation des in Kautschuk oder kautschukähnliche Substanzen überzuführenden Butadiens bezw. seiner Homologen, darin bestehend, daß man die Polymerisation dieser Kohlenwasserstoffe mit oder ohne Zusatz von anderen die Polymerisation befördernden Mitteln in Gegenwart von Kautschuk bezw. dem Kautschuk nahestehenden Substanzen vor sich gehen läßt. — 2. XII. 11 (23. III. 11).

37b A. 3214/11. Julius Stockhausen in Krefeld. — Verfahren zur Herstellung von Kautschukersatzmassen aus Gelatine, gegebenenfalls unter Zusatz von Glyzerin, Teergoudron, Holzteer, Holzpech, Oelen, Fetten, Harzen, Terpentin oder Kautschuk: Man setzt diesen Bestandteilen Kampfer zu und härtet sie eventuell vor, während oder nach dem Kampferzusatz. — 10. IV. 11. (16. IV. 10.)

39b A. 8192/11. Julius Stockhausen in Krefeld. — Zusatz zur vorigen Anmeldung, wonach der Kampfer durch Naphthalin oder andere zyklische Kohlenwasserstoffe oder durch Ester ersetzt werden, soweit dieselben als Kautschukersatzmittel in der Zelluloidindustrie in Betracht kommen. — 10. IV. 11. (22. XII. 10.)

29b A. 23/12. Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Kelsterbach a. M. — Verfahren zur Herstellung künstlicher Fäden, Bänder, Films usw. aus Viskoselösungen: als Fällungsmittel wird Ameisensäure benützt. — 2. I. 12. (9. X. 11.)

39b A. 5181/10 H. P. Ch. G. Debauge in Paris. — Verfahren zur Verarbeitung von Altkautschuk bezw. vulkanisiertem Kautschuk: Das zu verarbeitende Material wird in Gegenwart eines bei atmosphärischem oder etwas erhöhtem Druck oberhalb und unweit von 130° C. siedenden Lösungsmittels für nicht vulkanisierten Gummi mit Schwermetallsuperoxyden, wie Bleioxyde, Mennige, Mangansuperoxyd o. dgl. behandelt, wobei die Superoxyde sich mit dem aus dem Kautschuk ausgeschiedenen Vulkanisationsschwefel vereinigen. 25. VI. 10.

39b A. 1572/11. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung von dem vulkanisiertem Kautschuk nahestehenden Produkten. Man unterwirft die kautschukähnlichen Massen, welche man nach den durch die österr. Patente 49686, 49687, 52602 und 54961 geschützten Verfahren erhält, den für die Vulkanisierung des Kautschuks üblichen Verfahren. — 20. II. 11. (6. IV. 10.)

39b A. 4702/11. L. L. Th. Labbé in Asnières. — Verfahren zur Herstellung eines unverbrennlichen Zelluloidersatzes aus eiweißhaltigen Stoffen z. B. Gelatine oder Kasein bezw. einem Gemisch dieser Stoffe: Man setzt der Lösung dieser Kolloide frisch bereitete Kieselsäurelösung in einer Menge zu, die zur Bildung einer Eiweißstoff-Kieselsäuregallerte ausreichend ist und verleibt dieser Gallerte gegebenenfalls glyzerinhaltige Kieselsäuregallerte ein. — 30. V. 11.

39b A. 2437/12. Dr. J. Ostromislensky und „Bogatyr"-Gummiwaren-Ges. in Moskau. — Verfahren zur Herstellung von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen: Die Polymerisationsprodukte des Chlorvinyls oder Bromvinyls bezw. deren Homologen oder die Polymerisationsprodukte der Mischungen dieser Stoffe werden der Wirkung von Metallen oder Wasser oder alkoholischem Kali oder aromatischem Aminen ausgesetzt oder einfach in Lösung oder irgend einer Flüssigkeit einer hohen Temperatur unterworfen. — 20. III. 12.

Frankreich.

440776. Herstellung neuer Zelluloseprodukte aus Kupferoxydammoniak-Zelluloselösung. — Comp. Franç. des Applications de la Cellulose. — 10. V. 11.

440846. Herstellung künstlicher Fäden, Films u. dergl. mittels hochkonzentrierter Lösungen von Seidenabfällen und Zellulose. — E. M. S. Galibert. — 11. V. 11.

440907. Herstellung künstlicher Fäden mittels Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen — E. de Haën, Chemische Fabrik „List". — 4. III. 12.

440955. Unverbrennbare plastische Masse. — Compagnie Française du Celluloid. — 15. V. 11.

441017. Phenol-Kondensationsprodukt. — J. W. Aylsworth. — 6. III. 12.

441146. Verbesserte Zellulosefilms. — P. A. Cattaert. — 18. V. 11.

441152. Herstellung einer künstlichen Masse aus Holzmehl und dgl. — Portolac Holzmasse, G. m. b. H. — 9. III. 12.

441477. Verhinderung des Zusammenklebens und Verharzens kautschukähnlicher Produkte. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. — 18. III. 12.

441497. Gewinnung der bei der Hydrolyse der Holzzellulose entstehenden flüchtigen Stoffe. — E. und A. Lederer. — 26. V. 11.

441547. Herstellung löslicher Kondensationsprodukte aus Phenolen und Formaldehyd. — K. Albert und L. Berend. — 16. II. 12.

441551. Wiedergewinnung der bei der Herstellung plastischer Massen aus Nitrozellulosen angewandten flüchtigen Lösungsmittel. — J. Delpech. — 28. II. 12.

441568. Erhaltung der Elastizität von Gegenständen aus Kautschuk. — C. Beyer. — 20. III. 12.

441655. Herstellung einer kautschukähnlichen Substanz. — Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. — 22. III. 12.

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.

KUNSTSTOFFE

Zeitschrift für Erzeugung und Verwendung veredelter oder chemisch hergestellter Stoffe

mit besonderer Berücksichtigung von Kunstseide und anderen Kunstfasern, von vulkanisiertem, devulkanisiertem (wiedergewonnenem) und künstlichem Kautschuk, Guttapercha usw. sowie Ersatzstoffen, von Zellhorn (Zelluloid) und ähnlichen Zellstofferzeugnissen, von künstlichem Leder und Ledertuchen (Linoleum), von Kunstharzen, Kasein-Erzeugnissen usw.

15. Dezemb. 1912 | Diese Zeitschrift erscheint monatl. 2 mal (1. u. 15.) 16—20 Seit. stark. Bezugspr. jährl. f. d. Deutsche Reich u. Oesterr.-Ung. M. 16.—, Ausland M. 18.—, einz. Hefte 80 Pf. Anzeigenpr. 40 Pfg. f. d. viergesp. Petitzeile. □ Zusend. f. d. Redaktion an Dr. Escales, München, Winthirstr 35; f. d. Bezug sowie für Anzeigen an J. F. Lehmanns Verlag, München, Paul Heyse-Str. 26. | 2. Jahrgang Nr. 24

Die Verfahren zur Behandlung des Holzes mit Chemikalien zum Zwecke gegen die verschiedensten Einflüsse beständige Produkte zu erzeugen.

Tabellarische Uebersicht der einschlägigen Patentliteratur von Dr. S. Halen. (Schluß).

c) Verwendung anorganischer und organischer Verbindungen.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
62/1882 und 5723/1883	Boulton, S. B.	Alkali-Kresol oder Phenollösungen dienen zur Holzkonservierung.
2669/1882	Jeyes, J.	Harz wird in Naphthalin unter Erhitzen gelöst, eventuell Pech zugegeben, kaustische Soda zugegeben und das ganze in Wasser gelöst = Konservierungsmittel für Holz.
1458/1882	Groth, S. A.	Gemische von Chlorkalzium, Chlormagnesium und Chloraluminium evt. Salzsäure, Kartoffelstärke, Seifenstein, Ammonsulfat und Wasserglas, sowie Natrium- oder Kalziumbisulfat werden in Lösung gebracht und diese Lösung dient zum Unentzündbarmachen von Holz.
5004/1885	Lake, W. R.	Holzblöcke werden getrocknet und dann mit Salzlösungen (wie Kochsalz, Eisen-, Magnesiumsilikat, Silikat) behandelt. Nach dem Trocknen werden sie mit bituminösen, harzigen oder fettigen Stoffen imprägniert und auf 250° F. erhitzt.
5359/1885	„	Ein Gemisch von Teer und Tonerde oder einem Aluminiumsalz und ev. Terpentin, Pech, Harz, Gummi, Gummiharz, Bitumen, Wachs, Fett, Stearin, Oel, Alkohol, Aether, Naphtha, Benzol, Gerbsäure enthaltenden Substanzen und Farbstoffen dient zur Wasserfestmachung oder Konservierung des Holzes.
6085/1885	Lake, H. H.	Hölzerne Griffe oder Bälle werden mit Kautschuk überzogen und der letztere vulkanisiert = Holzkonservierung.
5994/1886	Mancion, G.	Das zu konservierende Holz wird zunächst in einem geschlossenen Kessel ½ Stunde lang bei 10 Atm. Druck gedämpft und dann der Einwirkung einer neutralisierten Lösung von Arsenik und Phenol unterworfen. Nach Ablassen der Lösung läßt man eine Eisensulfatlösung (oder eine andere Kupfersalz-, Zinksalz- oder dgl. Lösung) bei 12 Atm. Druck auf das Holz einwirken.
6688/1886	St. Dalmas, A. F. E. de	Holzblöcke werden mit einem Gemisch von Kohlenstaub und Oel oder Pech, Kreosot od. dgl. imprägniert.
13618/1886	Bürstenbinder, R. G.	Das Holz wird in einem geschlossenen Kessel bei 2—4 Atm. 2 Stunden lang gedämpft, dann mit Eisenpyrolignit und Chlorkalzium unter Druck gesättigt.
885/1887	Froedmann, F. H.	Um Holz wasserdicht zu machen, wird es mit einer Gelatinelösung oder einem anderen Kolloid, Chromsalzen, Alkohol, Glyzerin oder Zucker und Wasser behandelt, dem Licht ausgesetzt, mit schwefliger Säure oder ihren Salzen behandelt, gewaschen und getrocknet.
17814/1887	Quarante, P. L. und Escalonne, C. E. d'	Holz wird konserviert und unverbrennlich gemacht, indem man es in eine Lösung von Tonerde- oder Natriumazetat, Bleisubazetat, Kalziumpyrolignit, Bariumpyrolignit und Natriumborat eintaucht.
10292/1888	Langford, W.	Konsistentes Gemisch von Oel, Manganoxyd, Salpetersäure, Gasteer, Terpentin und event. einem Farbstoff = Holzkonservierungsmittel.
17961/1889	Fell, J. C.	Das zu konservierende Holz wird mit Asphalt oder mit Asphalt und Teer sowie Kalk u. Sand behandelt.
10595/1891	Mueller, L. O. und Stader, L.	Das zu konservierende Holz wird mit Karbolineum oder einem Asphaltlack überzogen und in eine ev. ammoniakalische Kupferoxyd- oder Kupfersulfatlösung getaucht.
17514/1893	Smith, W.	Man mischt Asphalt mit Pechöl und Borsäure oder einem anderen nicht flüchtigen Antiseptikum. Dann überzieht man das zu konservierende Holz mit Filz, Kanevas oder dgl. und führt es durch das geschmolzene Gemisch.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
21189/1895	Lefranc, L.	Holz für Flaschenstopfen wird zunächst in Alkohol, Aether oder eine alkalische Lauge getaucht, dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich in Paraffin, Kautschuklösung oder dgl. eingebracht
21190/1895	"	Halbharte Hölzer werden mit schwefliger Säure, Chlor, Fluor usw. eventuell in Gegenwart von Wasserdampf behandelt, weiche Hölzer dagegen mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserdampf. Schließlich werden die Hölzer mit Glyzerin und ev. Salizylsäure oder dgl. imprägniert = Holz für Flaschenstopfen.
19047/1896, öst. Pat. Nr. 5124	Nodon, A. L. C. und Bretonneau, L. A.	Erst wird das Holz in eine konzentrierte Natronseifenlösung, dann in eine Erdalkalisalzlösung eingebracht und schließlich an der Luft getrocknet.
Brit. P. Nr. 24010/1896	Simpson, D. C.	Das zu behandelnde Holz wird mit einer Mischung von ammoniakalischer Schellacklösung, Alaun, Kaliumchlorat, kaustischer Soda, Kaolin und Bleiweiß überzogen = Wasserdichtmachung des Holzes.
11368/1897	Issel, A.	Das feuersicher zu machende Holz wird getrocknet und dann in eine Lösung von Borsäure, Oxalsäure und Pottasche eingebracht.
4709/1898	Simpson, H. V.	Erst wird das Holz mittels Dampf erhitzt, dann mit Ammoniak, Formaldehydgelatine od. Schwefelkohlenstoff und schließlich mit Ammon- und Zinkphosphat und -sulfat behandelt.
14532/1898	Litynski, L. Rodakiewicz A. und Kurowski, F.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Manganoxyd, Kalziumoxyd, Kaliumhydroxyd, Pottasche, Natriumoxyd, Kochsalz und einer entfetteten Lösung von Quillaja, Leim, Gelatine, Horn und Kohlensäure behandelt.
1234/1899, D. R. P. Nr. 96772	Nodon, A. L. C. und Bretonneau, L. A.	Das Holz wird in ein Bad von Natriumborat und Harzseife eingelegt und dann ein elektrischer Strom durch das Bad hindurchgeleitet. Zwecks Feuersichermachung des Holzes wird ein Bad aus Ammonphosphat und -sulfat verwendet.
Brit. P. Nr. 3262/1899	Lake, H. H.	Man mischt Kasein mit den feuersichermachenden Substanzen und fügt dann Formaldehyd oder Kohlensäure zu, oder man fällt lösliche Seifen mit Kohlensäure, oder wendet eine Oelemulsion an. Als feuersichermachende Substanzen verwendet man Borate, Sulfate oder Phosphate der Alkalien.
5043/1899	Willner, S.	Eine Formaldehyd, Kaliumchromat und Glimmer enthaltende Lösung dient zum Imprägnieren des Holzes.
5937/1899	Schwarzhuber, L.	Eine alkalische Stärkelösung dient zum Imprägnieren des Holzes
[illegible]77/1899	Weber, C. O.	Die Holzgegenstände werden im Vakuum in ein Bad von Kohlenwasserstoffen (Paraffin, Wachs, Ozokorit) od. Fettsäure, sulfurierten Fettsäuren oder beides eingebracht.
10618/1899	Willner, S.	Das feuer- und wassersicher zu machende Holz wird in einem geschlossenen Kessel erhitzt und dann unter Vakuum mit einem Sprühregen von konzentrierter Natriumwolframatlösung u. Gelatine oder Ammoniak und Wasserglas oder Glimmer behandelt. Dann wird der Kesselinhalt unter Druck gesetzt, worauf man eine Formaldehydlösung darauf einwirken läßt, um schließlich im Vakuum zu trocknen.
13423/1899	Williams, H. C., Bayshave, E. und Pendlebury, W. H.	Die Holzgegenstände werden erst mit Alkalilösung behandelt, dann mit heißem Wasser erhitzt und schließlich in Wachs, Oele oder Alkalisilikate eingebracht.
Britische Patente		
5893/1900	Lake, H. H.	Das Holz wird erst feuchter Luft ausgesetzt, gedämpft, auf 130—140° F erhitzt und dann im Vakuum mit einer Magnesium-, Zink-, Ammonium- und Natriumsulfatlösung und einer Oelemulsion behandelt. Schließlich läßt man auf das trockne Holz noch Ammoniak und Kohlensäure einwirken.
23040/1900	Krause, C. und Beddies, A.	Torf wird extrahiert und mit anorganischen oder organischen Konservierungsmitteln gemischt = Holzkonservierungsmitteln.
4318/1902	Mitchell, D.	Salz ev. im Gemisch mit Alaun, Oel oder Paraffinwachs dient zum Konservieren des Holzes.
14522/1903, franz. P. Nr. 333453	Peddle, W. H.	Das feuersicher zu machende Holz wird von der Luft befreit, mit einer alkoholischen Salzlösung behandelt und dann der alkoholische das Harz enthaltende Extrakt abgezogen.
Brit. P. Nr. 17736/1904, D. R. P. Nr. 163667, öst. P. Nr. 19314, franz. P. Nr. 330671	Powell, W.	Alkalische oder neutrale Blei, Eisen, Zink, Zinn, Aluminium, Quecksilber, Arsenik, Borsäure oder dgl. enthaltende Zuckerlösungen werden zum Imprägnieren des Holzes verwendet.
Brit. P. Nr. 22990/1904	Lake, H. H.	Holz für Eisenbahnschwellen werden mit einem heißen Zink- od. Magnesium-β-Naphthalinsulfonat unter Druck behandelt.
2156/1906	Zelensky, M.	Holz wird mit Viskose imprägniert und mit Harz, Talg und Schwefel oder mit Pech überzogen.
23381/1906, franz. P. Nr. 370682	Wildenhayn, W.	Teeröl wird mit Abfallsäure der Benzolreinigung mittels Schwefelsäure gemischt und mit Hilfe von Harzestersulfosäure, Ammoniak und Ammoniumsalzen emulgiert = Holzkonservierungsflüssigkeit.
Brit. P. Nr. 16150/1907, franz. P. Nr. 368189, Zus. Nr. 8230	Heim, L.	Leim wird in heißem Wasser zusammen mit Alkalibichromat gelöst, der sich bildende Schaum entfernt, filtriert und unter Druck auf das Holz zur Einwirkung gebracht.
Brit. P. Nr. 7430/1908	Marino, P.	Pyroxylin wird mit alkoholischen Lösungen von Manganchlorid, Eisensulfat und Alkaliaethylsulfat, Aether-Alkohol gelöst und dann eine mineralsaure Magnesiumammoniumphosphatlösung zugesetzt. Beim Abkühlen des Gemisches scheidet sich Zellulose ab, welche von der Mutterlauge getrennt wird. Die letztere wird zum Feuersichermachen von Holz verwendet.
22853 und 22854/1908, amer. P. Nr. 899904 und 901557	Reilly, P. C.	Zum Imprägnieren des Holzes dient filtriertes Teer(öl), dem ev. Kreosotöl, Zinkchlorid, Kupfersulfat oder Sublimat zugesetzt ist
Brit. P. Nr. 15713/1910	Sucher, E.	Holz wird zuerst in eine Teerflüssigkeit eingetaucht und dann mit einem Gemisch von Holzmehl, Alkalikarbonat und -silikat behandelt.
Deutsche Patente		
8166	Francks, J. D.	Anwendung eines Gemisches von Kalkmilch u. Urin z. Behandeln des Holzes.
16039	Meissner, W.	Holz wird nacheinander mit Kaliumsulfat und einer Mischung von Steinkohlenteer und tonhaltigen Zusätzen gekocht = Feuersichermachen des Holzes.
33700 (Zus. zu P. Nr. 8166)	Roper, P.	Das Holz wird erst mit Kalkmilch und Urin und mit Sodalösung behandelt.
33846	Berkel, A. van	Mischung von Kieselflußsäure, (Wasserglas-, Alaun-, Kalklösung) und bitminiösen Stoffen dient zur Imprägnierung des Holzes = Wasserfestmachen.
37656	Mancion, J.	Holz wird erst mit Wasserdampf, dann mit einem Gemisch von Karbolsäure, Arsenik und Kalilauge und schließlich mit Eisenvitriollösung behandelt.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche Patente		
53691	Aktien-Ges. der Verein. Arader und Csanader Eisenbahnen	Imprägnieren des Holzes mit Fäulnisschutz: Metallsalzen und Fällen der Metalle innerhalb der Holzfaser mittels einer aus Harz, Kreosot und Aetznatron gebildeten Harzkreosotseife.
59320	Raspe, C.	Auflösung von harzsaurem Quecksilber, Kupfer, Mangan, Zink, Eisen in Paraffinöl, Anthracenöl, Mineralöl oder Teer = Holzkonservierungsflüssigkeit.
68075	Lindheimer, O.	Stangen, Pfähle werden mit einer Hülle von Papierbrei umgeben, dann mit Asphalt, Teer, Kreosot getränkt und schließlich mit Asphaltlack überogen.
119574	Beddies, A.	Anwendung eines mit anderen anorganischen oder organischen Imprägnierungsmitteln versetzten Torfextraktes z. Holzimprägnieren.
132202, öst. Pat. Nr. 20881	Giussani, T.	Evakuiertes Holz wird nacheinander in Konservierungsflüssigkeiten verschiedenen spezifischen Gewichts (Kreosot, Zinkchlorid) eingetaucht.
D. R. P. Nr. 139441	Berliner Holz-Comptoir	Steinkohlenteeröl wird mit Luft behandelt und dann Holzteer und Chlorzinklösung zugesetzt.
158080, franz. P. Nr. 335781	Reichel, C. F.	Das Holz wird mit einer breiigen Masse von Kreide, gelöschtem Kalk und Gerbsäure behandelt.
D. R. P. Nr. 162212, öst. P. Nr. 26050 und 26361, franz. P. Nr. 335055	Ferrell, J. L.	Mit Oxalsäure versetzte Aluminiumsulfatlösung = Konservierungsflüssigkeit.
D. R. P. Nr. 163817, öst. P. Nr. 25507, 26365, 31180 und 39011, fr. P. 353181	Wolmann, K. H.	Mehrere mineralsaure Salze und eine schwächere organische Säure = Holzkonservierungsflüssigkeit.
D. R. P. Nr. 193057 (Zus. z. Pat. 189265)	Schubert, R. und Wagler, O.	Vor dem Auftragen von Paraffin, Wachs oder Stearinsäure oder Gemischen dieser werden die an der Oberfläche des getünchten Holzes befindlichen Salzschichten (Chlormagnesium, Chlorzink usw.) in wasserunlösliche Verbindungen übergeführt.
197972, schweiz. P. Nr. 41633	Brase, W.	Das gut ausgetrocknete Holz wird mit heißem, karbolsäurehaltigem Teer wiederholt angestrichen und mit einem Schutzmantel aus Destillationsrückständen des Steinkohlenteers und Magnesiazement überzogen.
247694	Grubenholzimprägnierung G. m. b. H.	Behandeln des Holzes mit Lösungen von Ammon- oder Magnesiumsalzen und α-naphtalinsulfosauren Salzen.
248065 (Zus. zu Pat. 247694	Dieselbe	Tränken des Holzes mit Lösungen von Ammon- oder Magnesiumsalzen und Nitronaphtalin, mono- oder disulfosauren Salzen.
Oest. P. Nr. 3349	Nielsen, N. Ch.	Gemisch von Kohlenteer, Lehm, Muschelkalk, Roggenmehl und Kuhdünger = Mittel gegen Holzschwamm.
Amerikan. Patente		
495991	Murray, P.	Behandlung des Holzes mit Kohlen(teer)öl, Mineralöl, animalischem Fett und einer schweflige Säure enthaltenden Substanz.
497471	Armistead, W.	Behandlung des Holzes mit gemahlenem Ocker, Baumwollsamenöl und verflüssigtem Harz.
515191	Cabot, S.	Behandlung des Holzes mit Chlorkalk, Kreosotöl und ev. Zinkoxyd und Leinöl.
526552	Arnoudts, Ch.	Behandlung des Holzes mit Teer, Pech, Asphalt, gemahlenem Sand, Feuerstein oder dgl.
532011	Robinson, J. J.	Behandlung des Holzes mit Gemisch von weißem Leim, Traganth-Gummi, Schellack, Natriumsilikat, Getreidemehl und Wasser.
Amerikan. Patente		
542247	Gallinowsky H.	Behandlung des Holzes mit Oxalsäure, Magnesiumchlorid, Magnesia und Borsäure.
546960	Lobert, F. A.	Asphalt, Rohpetroleum, Kreosot, Schwefel, Kochsalz, Portland-Zement, gemahlene Schlacke, Kalk, Asbest, Glimmer und gemahlenes Kupfer = Holzkonservierungsmittel.
560580	Gilman, Ch. C. und G. E.	Behandeln des Holzes mit einem Ammonsalz und Ueberziehen mit Seife und Alaunschicht.
568766	Kalamaikowski, St.	Behandeln des feuersicher zu machenden Holzes mit Borax, Borsäure, Ammonsulfat, Ammonchlorid und Weinsteinrahm.
601767	Arnu, Mc Kenzie	Behandlung des Holzes mit Kalk, Kochsalz, Alaun, Kupfervitriol, Blaustein, Bleioxyd, Gummiarabikum, Kerosinöl, Zink, Kupfer und Salpetersäure.
605060	Klein, F.	Behandlung des Holzes mit einem Gemisch von gum-amba, Soda, Kalk und Wasser.
633778	Arnu, Mc Kenzie	Holzimprägniermittel bestehend aus Alaun, Soda, Kalk konz. Lauge, Salpeter, Borax und geschmolzenem Talg.
666647	Cabot, S.	Gemisch von Kreosotöl mit einem basischen Ammon- u. Magnesiumsulfat = feuersichermachendes Mittel.
678201	Schallberger, Ch.	Gemisch von Rohasphalt, bituminösem Gestein, Kohlenteer, Pech, Harz, Holzteer, Schwefel, konzentrierter Lauge, Kreosot und Gips = Holzkonservierungsmittel.
682363	Lawrence, Ch. S.	Behandlung des Holzes mit einem Gemisch von Kochsalz, Arsenik, Sublimat, Kalinitrat und Kupfersubazetat.
686282	Gold, E.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Asphalt, Kreosot, Sand, Zement, Kalk, Brimstone und Asbest behandelt.
688932	Chanute, O.	Das Holz wird erst mit Zinkchloridlösung, dann mit Tannin und schließlich mit Gelatine behandelt.
697632	Kleinschmidt, C.	Gemisch von Kupfervitriol, Eisenvitriol, Kaliumcyanid, Schwefelsäure, Blausäure und raffiniertes Petroleum = Holzkonservierungsflüssigkeit.
714521	Schallberger, Ch.	Gemisch von Asphaltgummi, Leinöl, Fischöl, Talg, Kaurigummi, Manilagummi, Harz, Kohlenteer, Pech, Kreosot, Holzteer und Mangansuperoxyd = Holzkonservierungsmittel.
736838	Gander, H. W.	Gemisch von Leinöl, Alaun, Holzkohle, Firnis, Terpentin und Alkohol = Holzkonservierungsmittel.
737468	Pierce, A. M.	Behandeln des Holzes mit einem feuersicher machenden Salz und einem harzlösenden Alkohol.
751981	Gordon, G. Wm.	Das Holz wird mit einer Lösung von Kalziumhydroxyd und Glyzerin behandelt.
759938	Taylor, W. B.	Gemisch von Leim, Gips, Harz und Teer = Holzkonservierungsmittel.
764913	Chapman, S. B.	Lösung von Wasser, Schwefelsäure, Sublimat und Salicylsäure = Holzkonservierungsmittel.
778321	Macaulay, A.	Gemisch von Leinöl, Kerosin, Natriumsilikat und Holzkohle = Holzkonservierungsflüssigkeit.
779761	Blenio, G.	Das Holz wird zwecks Feuersichermachung mit einer Lösung von Ammonphosphat, Stärke in Wasser behandelt.
801859	Everette, W. E.	Man erhitzt Holz unter Druck und treibt dann Lösungen von Azetaten und hierauf Ammoniak und Kohlensäure in das Holz ein. Schließlich gibt man eine Alkalisilikatlösung zu.
802739	Deghuée, J. A.	Holz wird mit einem Gemisch von Kreosotöl, Harz, verseifbarem Oel und Schwefel wasserdicht gemacht.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerikan. Patente		
831793	Logan, J. Th.	Das Holz wird erst unter Vakuum erhitzt, dann mit Zinkchlorid und schließlich mit heißem und kaltem Kreosot behandelt.
836316	Gaskill, L. H.	Gemisch von Mergel, Harz, Petroleum und Holzfasern = Konservierungsgemisch für Holz.
934871	Wolman, K.H. u. Diamand, B.	Gemisch von Metallsalz mit dem Alkalischen Auszug der Kondensate der trockenen Destillation.
936070	Wolman, K. H.	Gemisch eines Schwermetallsalzes und eines Ammonsalzes einer organischen Säure = Holzkonservierungsmittel.
938128 franz. P. Nr. 396974	Diamand, B.	Man gibt Alkali zu Sulfitablauge und mischt Aluminiumsulfat und Eisensulfat hinzu = Holzkonservierungsmittel.
967952	Moran, Th.	Das Holz wird zuerst mit einer auf 350° F. erhitzten Mischung von Oel und einem Mineral (Asphalt und Gilsonit) überzogen und dann mit einer ebensolchen auf 150° F. erhitzten Mischung.
979901	Taylor, F. J.	Das Holz wird an seiner Oberfläche mit einer Lösung von Kobaltchlorid, Wasser, Nelkenöl, Glyzerin und Alkohol behandelt.
1010122	Cew, J. A. de	Holz wird mit Sulfitablauge der Zellstofffabrikation unter Druck in der Hitze behandelt.
1016111, franz. P. Nr. 413387	Sucher, E.	Behandlung des Holzes mit einer Lösung von Holzmehl in Alkalikarbonatlösung, Alkalisilikat und Teer o. dgl.
Amer. P. Nr. 1017636	Ellis, C.	Behandlung des Holzes mit einer Lösung von Arsenik in einem Oel.
Amer P. Nr. 1034652	Seidenschnur, F.	Behandeln des Holzes mit einer Phenolatlösung und dann mit Kohlensäure.
Französ. Patente		
318393	Juif, M.	Behandlung von Holzfasern mit einem Gemisch von Bitumen, Asphalt und Kreide.
363151	Jacobs, J.	Man mischt Teerderivate, ätherische Oele, Kalziumkarbonat u. Arsenik = Holzkonservierungsmittel.
367224	Lorach, D.	Man behandelt das Holz mit einem Gemisch von Kalziumsulfat, Harzöl und Benzinlack.
381832, schweiz. Pat. Nr. 40222, öst. Pat. Nr. 36605 und 43302	Himmelsbach, Gebr.	Die in den Boden kommenden Teile der Holzpfähle werden nach ihrer Imprägnierung mit Teeröl mit einem Gemisch von Magnesiazement und Teerölrückständen überzogen und schließlich mit Dachpappe umgeben.
Franz. P. Nr. 387135	Gousseff	Man behandelt das Holz mit einem öligen, Aluminiumsulfat, Zinkchlorid, Talk, Kaolin, Milch und Leinölfirnis enthaltenden Gemisch.
387535	Brase, W.	Das Holz wird mit einer wässrigen Zinksalz- oder Fluoridlösung und dann mit Teeröl behandelt.
417595	Blavinhac, A.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Kupfersulfat und -acetat behandelt.
417917	Carron, A.	Ein Gemisch von Wasserglas, Aetznatron, Kochsalz, Leim und Wasser dient zum Feuersichermachen des Holzes.
435732	Monseur, H.	Gemisch von ammoniakalischen Lösungen der Verbindungen von Kupfer, Zink, Nickel, Kobalt, Kadmium und nicht oxydierenden und die Elektrizität schlecht leitenden Verbindungen wie Phenol = Holzkonservierungsmittel.

d) Verschiedene (allgemeine) Arbeitsweisen.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
556/1856	Billinton, W.	Man unterwirft das Holz einem Druck.
806/1856	„	Das Holz wird entweder trocken oder grün einem Druck unterworfen.
933/1856	Barlow, P. W.	Das mit einem flüssigen Konservierungsmittel imprägnierte Holz wird mit komprimierter, heißer oder kalter Luft oder mit Vakuum behandelt, um das Konservierungsmittel wieder auszutreiben.
2556/1856	Ferguson, C. A.	Die zum Schiffsbau verwendeten Plankenhölzer werden durch geheizte Walzen geschickt.
348/1863	Clark, W.	Das Holz wird mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Luft unter Druck behandelt.
2535/1863	Stuber, F. G.	Das Holz wird mit den Verbrennungsgasen einer Lampe oder eines Ofens behandelt.
1374/1864	Clark, W.	Das Holz wird mit nicht oxydierenden Gasen karbonisiert.
2168/1866	Welch, W.	Eine antiseptische Mischung wird durch Bürsten oder Walzen dem zu konservierenden, wasserdicht zu machenden Holz einverleibt.
1646/1872	Lake, W. R.	Antiseptische Stoffe dienen zur Behandlung des zu konservierenden Holzes.
357/1876	Clark, A. M.	Das zu konservierende Holz wird in einer besonderen Mischung erhitzt und dann der Luft ausgesetzt.
4261/1879	Tennent, J.	Das Holz wird feuersicher mit einer nach dem britischen Patent Nr. 4089/1876 erhältlichen Feuerlöschflüssigkeit gemacht.
477/1880	Cobley, T. H. u. Gard, W. G.	Behandeln mit einer geeigneten Lösung.
3875/1889	Haddan, R.	Das Holz wird mit erhitzter trockener Luft unter Druck behandelt.
13749/1889	Aitken, H.	Das für Bergwerkszwecke zu verwendende Holz wird mit hyproskopischen Substanzen überzogen.
11065/1890	Oncken, G. A.	Holz wird in eine alkalische, saure oder sonstige antiseptische Lösung eingelegt und durch die letztere ein elektrischer Strom gesendet.
10979/1893	Grumbacher F. M.	Auf das bei Hoch(Luft-)druck erhitzte Holz läßt man Kohlendioxydgas einwirken.
20574/1894	Heys, W. E.	Das zu konservierende Holz wird bei 120° C getrocknet und dann bei 10 Atm. auf 250° C erhitzt.
9247/1895	Lonstalot, L. M. G.	Behandlung des Holzes mit einem Antiseptikum unter Vakuum in der Hitze.
3900/1898	Grumbacher T.	Das Holz wird erst im Vakuum bei 40—60° C getrocknet, hierauf bei 130—170° C gepreßt, die Temperatur auf 200° C erhöht und dann unter 0° C. abgekühlt.
24021/1898	Mc. Cormack, J.	Das Holz wird angefeuchtet und zwischen mit Kautschuk bedeckten Walzen gepreßt.
5384/1898	Haddan, R.	Trockenes Holz wird einige Tage hoch erhitzt und dann werden die Holzteile kreuzweise miteinander verleimt.
4431/1899, öst. Pat. Nr. 6253	Ferrell, J. L.	Das zu konservierende Holz wird in zwei Zylindern mit hydraulisch zu schließenden Türen der Einwirkung heißer Imprägnierlösung ausgesetzt.
Brit. Pat. Nr. 12157/1900	Youlton, W.	Holz wird in einem Kessel erst getrocknet, dann mit einer konservierenden Flüssigkeit behandelt und schließlich auf 175° F erhitzt. Eventuell läßt man einen elektrischen Strom hindurchgehen.
11045/1901, D. R. P. Nr. 133974, amer. P. Nr. 683792	Pfister, J.	Auf die das Holz umgebende Konservierungsflüssigkeit läßt man einen Druck einwirken, wodurch sie in das Holz von der einen Stirnseite aus eintritt. Die andere Stirnseite ist inzwischen mit einer Kappe bedeckt. Dann wird die letztere auf die andere Seite genommen.
Brit. Pat. Nr. 4435/1903	Wetter, J.	Die Imprägnierflüssigkeit wird mittels hydraulischen Druckes in das entlüftete Holz eingetrieben und dann wird letzteres gedämpft.
19760/1903	Cleghorn, J. P.	Holz wird mehrere Stunden lang auf 140° F erhitzt und dann abkühlen gelassen.
19784/1903	Kroll, R.	Man läßt durch in das Holz eingearbeitete Kanäle Luft hindurchstreichen.



Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Britische Patente		
26899/1903	Electric Timber Seasoning and Preservation Co. u. West, J. H.	Durch die das Holz umgebende Imprägnierlösung wird ein elektrischer Strom geschickt.
2856/1905	Drogseth, E. O.	Das zu imprägnierende Holz wird in Blockform in einen Rahmen eingespannt und die Flüssigkeiten abwechselnd auf beiden Stirnseiten zur Einwirkung gebracht.
15631/1906	Altena, H.	Das zu konservierende Holz wird mit Hilfe einer Imprägniervorrichtung eingetaucht und aus ihr herausgehoben.
17748 und 17749/1906	Ohlssohn, J. O.	Das Holz wird in einem zylindrischen Behälter getrocknet und unter Erhitzen imprägniert.
1636/1907	„	Die nicht mit Imprägniermitteln zu behandelnden Stellen des Holzes werden mit einem widerstandsfähigen Stoff (Harz, Fett, Kieselsäure, Gips, Tonerdehydrat usw.) überzogen und dann das Ganze in die Imprägnierflüssigkeit eingetaucht.
28355/1907	Whitehead, A. R.	Das zu imprägnierende Holz wird vorher mit Löchern versehen oder eingeschnitten.
17002/1909, öst. P. Nr. 54586	Boucherie, M.	Das Holz wird in einem Zylinder mit der Imprägnierflüssigkeit in der Weise behandelt, dass man nach der Kompression plötzlich Luftverdünnung eintreten läßt.
Brit. P. Nr. 24483/1910, öst. Pat. Nr. 52971, D. R.-P. Nr. 244659	Haltenberger, S. und Berdenich, E.	Das zu imprägnierende Holz wird zunächst und zwar ohne Verletzung der Holzfasern mit Oeffnungen versehen.
Brit. P Nr. 21818/1911	Mathys, A. W.	Holz wird in kaltem Zustande unter Vakuum gesetzt, dann unter Vakuum erhitzt, gedämpft und nochmals mit Druck erhitzt.
Deutsche R.-Pat.		
99091	Aradi, J.	Holz wird mit nur wenig Oeffnungen aufweisenden Blechmänteln umgeben, sterilisiert und sodann werden die Oeffnungen verschlossen = Konservierung von Grubenholz.
116392	Ohlert, W.	Hölzer werden in einer zur Beanspruchungsrichtung parallelen Richtung zerlegt, die einzelnen Schichten imprägniert und wieder zusammengesetzt.
117150	Wallot, J.	Imprägnierung des Holzes mit Lösung solcher leichtlöslicher Salze oder Chemikalien, die bei hoher Temperatur leichter löslich sind.
117821	Willner, S.	Holz wird in den Oberraum eines luftdicht verschliessbaren Imprägnierungsbehälters oberhalb der Imprägnierflüssigkeit eingebracht, darnach evakuiert und hierauf wird das Holz in die siedende Imprägnierflüssigkeit eingebracht.
129093a	Straschun, D. H.	Holz wird evakuiert und dann die Imprägnierflüssigkeit unter atmosphärischem Druck zugegeben.
131406	Adolphs, P.	Hölzerne Kastenmöbel werden außen mit einem feuerfesten Anstrich versehen, dann mit flammensicherem Gewebe und schließlich mit Blech umkleidet.
138933	Wassermann C.	Das zu imprägnierende Holz wird vor der Imprägnierung mit starkem Luft- oder Gasdruck behandelt und dieser während der Imprägnierung gesteigert.
153918	Radermacher, J.	Grubenhölzer werden auf einem Wagen in eine Imprägnierflüssigkeit gebracht.
173751	West. H. J.	Holz wird in die Tränkungsflüssigkeit eingebracht, ein elektrischer Strom hindurchgeschickt, wobei das Holz zwisch. den Metallelektroden festgehalten wird.
175881	Loeb, R.	Der Imprägnierbehälter wird ev. nach Aufbringen eines später zu beseitigenden geeigneten Füllmittels auf die Hirnfläche des Holzes durch Umhämmern oder Umgießen mit einem leicht form- oder schmelzbaren Metall gebildet.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Deutsche R.-Pat.		
195878	Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-G.	Das Imprägniermittel wird zu feinem Nebel zerstäubt auf das Holz zur Einwirkung gebracht.
208504, schweiz. P. Nr. 43805, franz. P. Nr. 373992	Boucherie. M.	Imprägnieren des Holzes von der Stirnseite her in mit Siebböden ausgestatteten Zylindern, wobei in den leeren Räumen ein Brei von Wasser und feinkörnigem Sand, Ziegelmehl oder dgl. kräftig eingespritzt wird.
D. R. P. Nr. 208661, öst. P. Nr. 32640	Söllinger, E.	Imprägnierung von Holzstämmen in druckfesten Rohren bei herausragenden Enden unter Anwendung eines indifferenten gas- oder dampfförmigen Druckmittels.
D. R. P. Nr. 211042, öst. P. Nr. 37381, 37382 und 38204	Hülsberg & Cie.	Vor der Einführung der Imprägnierflüssigkeit in das Holz hebt man den auf letzterem ruhenden Druck auf.
D R. P. Nr. 212911	„	Zum Herausbefördern der Imprägnierflüssigkeit aus dem Holz dient ein Vakuum.
231238, franz. P. Nr. 401746	Boucherie, M.	Hölzer von größerer Länge werden bei stark geneigter bezw. mehr oder weniger aufrechter Stellung des Imprägnierzylinders von unten her mit Imnierflüssigkeit behandelt unter starkem Druck, und alsdann wird oben durch Freigabe einer großen Oeffnung plötzlich entspannt und nach Schließen der letzteren abgesaugt.
D. R. P. Nr. 238347, öst. P. Nr. 42715, amer. P. Nr. 925292, franz. P. Nr. 386441	Chateau, J. und Merklen, J.	Das Holz wird mit Hilfe von nacheinander angewandtem Wasserdampf und Druckluft mit einer Imprägnierflüssigkeit behandelt.
Oest. P. Nr. 26040, amer. P. Nr. 803603, franz. P Nr. 358602	Kron, G.	Das zu imprägnierende Holz wird durch Umgießen des Stammes oder Stückes mit einem Ring aus erstarrendem Material und durch Anpressen dieses Ringes gegen den Rand oder die Wand des Imprägnierbehälters abgedichtet.
Oest. P. Nr. 32265 und 33751, schwz P. Nr. 43961	Polifka, J. und Hacker, B.	Das Holz wird im evakuierten Gefäß imprägniert, evakuiert und nachmals imprägniert.
Oest. P. Nr. 49955	Chateau, J. und Merklen, J.	Das mit einem Antiseptikum zu behandelnde Holz wird einer vorbereitenden Dämpfung bei verschiedenen Temperaturen unterworfen.
Schweiz. P. Nr. 49306	Hess	Die Imprägnierstoffe werden den Hirnenden des Holzes unter dem Druck einer Luftpumpe zugeführt.
Amerikan. Patente		
553547	Tvler, A. D.	Eintauchen des Holzes in das flüssige, heiße Imprägnierungsmittel und Abkühlenlassen unter Druck.
566591	Lloyd, J. T.	Erhitzen des Holzes mit Dampf bei 325 - 500° und Karbonisieren.
602713	Bachert, M. und O'Neil, W. D.	Einschließen des Holzes in einen Zylinder in einer übersättigten Dampfatmosphäre, Imprägnieren des weich gemachten Holzes und Trocknen.
620114	Ferrell, J. L.	Allmähliches Erhitzen der das Holz umgebenden Imprägnierungs-Flüssigkeit unter Druck.
694596 695450	„	Man läßt auf das Holz in Richtung des Korns ein flüssiges Reagens wiederholt einwirken.
709799	Rüping, M.	Das zu imprägnierende Holz wird erst einem starken Luft- oder Gasdruck unterworfen.
767514	Ferrell, J. L.	Das Holz wird zunächst mit einer wässrigen Lösung einer Substanz ohne Abschluß der Luft behandelt, dann eine zweite Lösung unter Luftabschluß und Druck eingetrieben = Feuersichermachung des Holzes.
804132	Jones, W. C. Stratford, R J., Byrnes, F. B. und Nixon, E J.	Das Holz wird erhitzt, dann evakuiert, dann imprägniert mit Druck u. schließlich unter Hochdruckluft gesetzt.

Patent-Nr.	Erfinder	Verfahren
Amerikan. Patente		
815404	Card, J. R.	Das Holz wird in einem geschlossenen Behälter der Einwirkung eines Imprägnierungs-Gemisches unter Druck ausgesetzt, wobei man die Imprägnierungsflüssigkeit zirkulieren läßt.
825819	Geibel, J. W.	Das Holz wird unter Druck mit Dampf behandelt.
855588	Prudden, Th. N.	Holz für Seezwecke wird zum Schutze gegen den Teredowurm in Seewasser mit dem elektrischen Strom behandelt.
862488	Labrot, S. W.	Holz wird erst unter Druck gesetzt und dann unter Druck mit der Imprägnierflüssigkeit behandelt.
894619	Folsom, H. P. und Jones, H.	Der infizierte Teil von Holzpfosten wird ausgehöhlt, eine Desinfektionsflüssigkeit in die Höhlung eingebracht und diese durch eine selbsterhärtende Substanz verschlossen.
899237 899480	Buehler, W.	Das Holz wird in einem geschlossenen Behälter der Einwirkung einer nichtwässrigen Imprägnierflüssigkeit ausgesetzt, dann erhitzt und schließlich bei niedriger Temperatur mit kaltem komprimierten Gas behandelt.
917265	Diamand, B.	Das zu imprägnierende Holz und die Imprägnierflüssigkeit sollen einen Kessel ausfüllen, worauf man einen Teil der Flüssigkeit ohne Luftzutritt entfernt und dann wieder zuführt
921000	Roberts, J. L.	Holzgegenstände werden in ein Bad von das Holz wasserdicht machende Flüssigkeiten eingetaucht und dann teilweise karbonisiert.
937008	Nelson, J. M.	Das Holz wird bei 100° C der Einwirkung einer geeigneten Imprägnierflüssigkeit unterworfen, dann die Temperatur ermäßigt, dann gesteigert und schließlich an offener Luft abkühlen gelassen.
945693, franz. P. Nr. 375859 und Zus. Nr. 8380	Chateau, J. und Merklen, J.	Holz wird mehrere Male angefeuchtet und unter Vakuum gesetzt, dann die antiseptische Lösung unter Druck eingetrieben und mit Hilfe geeigneter Hilfsstoffe unter Druck in dem Holze verteilt.
952888	Dundon, P. F.	Das Holz wird erhitzt, evakuiert, dann unter Druck imprägniert.
992256	Roberts, J. L.	Behandeln des Holzes nach der Karbonisation mit einem die Poren füllenden widerstandsfähigem Material = Herstellung von säure- und alkalibeständigem Material.
1008864	Rüping, M.	Erst wird das Holz unter Druck imprägniert, dann einem Vakuum und schließlich wieder einem Druck ausgesetzt.
1012207, 1018024, franz. P. Nr. 428347	Kolossvary, A. u. Haltenberger, S.	Man bringt in dem Holz schmale radiale Oeffnungen an und imprägniert als dann unter Druck.
Französ. Patente		
317530	Guidé, M.	Mit einer Salzlösung imprägniertes Holz wird einem elektrischen Wechselstrom unterworfen.
372192	Società anonima per la Conservazione del Legno	Holz wird erst mit heißem Wasser behandelt und darauf eine kalte Flüssigkeit eingetrieben.
379065	Koepfer, E.	Behandlung des Holzes in geschlossenen Gefäßen mit einer Imprägnierflüssigkeit unter Druck.
380533	Société anonyme des Etabliss Carel Aine, Fouché & Cie.	Man verleibt dem Holz in Wasser unlösliche Substanzen ein.
385814	Marchall, N. und Vinsonneau, J.	Behandeln der Holzpfähle mit einer antiseptischen Flüssigkeit in der Wärme.
402527	Jahn, A. und Grünhut, M.	Erst wird das Holz mit Wasserdampf und dann mit dem Imprägniermittel behandelt.
423902	Montet, L.	Das Holz wird mit Wasserdampf behandelt und evakuiert.
426669	Martin, L.	Das Holz wird mit Wasserdampf behandelt.
431540, öst. Pat. Nr. 54598	„Terra", Fakonzervalo Reszvenytarsasag	Die die Pfähle umgebende Erde wird mit in Wasser unlöslichen Holzkonservierungsmitteln imprägniert oder gemischt.

Papierstoff- oder Zellstoffgarne.

Von Josef Sponar, k. k. Fachschullehrer. (Schluß.)

Eigenschaften und Verwendungsgebiet.

Hand in Hand sollen nunmehr mit den Eigenschaften die Anwendungsmöglichkeiten betrachtet werden, denn nur so kann man zu einem übersichtlichen Resultat gelangen. Beginnen wir mit der Zugfestigkeit, so muß unleugbar zugegeben werden, daß dieselbe gegenüber Jute, als dem Hauptkonkurrenten, um beiläufig 1/3 zurücksteht. — Hingegen günstiger ist es schon mit dem Verschleiße, also der Abnützung gegen mechanisches Reiben, welche bei Jute bekanntlich sehr ungünstig ist. Eine technische Versuchsanstalt für Materialprüfung gab als Resultat bei einem solchen Versuche an (es wurden zwei möglichst gleichartige Läufer und eine Lederwalze benützt): daß sich das Papierzellstoffgarn mit den Zahlen für Kette 12½ mal und für den Schuß sogar 30 mal als haltbarer wie Jute erwiesen hat. Wenn man auch diese Fähigkeit eines besonderen Falles nicht als Universalangabe vorhalten kann, da doch die verschieden erzeugten Garne sich nicht immer gleich zeigen werden, so ergibt dies immerhin die bemerkenswerte Tatsache, daß man Zellstoffgarn beruhigt als für diese Haltbarkeit bedeutend höher vorziehen kann. — Ein weiterer Punkt ist der Draht, denn mit der Zudrehung wächst die Festigkeit des Fadens. Ich glaube nicht weiter betonen zu müssen, daß dies seine natürliche Grenze hat, was sich hier bald als Verwinden (Abdrehen) zeigen möchte. Bei Textilien stellt man gerne Drahttabellen auf und richtet sich nach diesen praktisch ausprobierten und nachgezählten Zudrehphasen (Torsiometer). Bei Papierstoffgarnen läßt sich dies nach Garnproben wohl schlechter machen, da die einzelnen Schichten aneinander haften bleiben und so beim Aufdrehen das Nachzählen hindern. — Naß verliert Zellstoffgarn die Festigkeit, erhält sie jedoch nach völliger Trockenheit wieder. — Ebenso ist das genannte außerordentlich glatt, gibt also keine Fäserchen ab, dem wieder die größere Durchlässigkeit als Uebel gegenübersteht. Wie in der Fabrikationsweise erwähnt, werden, um diesem Nachteile abzuhelfen, textile minderwertige Abfallfasern (am besten dem Ganzzeuge) beigemengt, die dann der Faser rauhere Oberfläche verleihen und sie für besondere Zwecke geeigneter erscheinen lassen. Auch der Versuch durch aufgeleimte textile Faserchen Rauhigkeit zu geben ist besprochen worden. Andererseits suchte man bei Packstoffgeweben (Säcken) möglichste Undurchlässigkeit dadurch zu erreichen, daß dichte Ketteneinstellungen und große Schußanzahl genommen wurden; die Kalkulation zeigte jedoch einen zu hohen Erzeugungspreis und dadurch geringe Konkurrenzmöglichkeit. Besser erwies sich die Vorkehrung für die Kette Zellstoffgarn und für den Schuß Jute zu verwenden; diese Waren haben dann verhältnismäßig gute Dichte. — Viel für sich hat



auch die völlige Geruchlosigkeit der Papierstoffgarne, selbst im nassen Zustande, während Jute manche widerlich abstößt. — Mit Chemikalien allzusehr zu imprägnieren, zeigte sich als ungünstig, da große Steife die Verwendungsmöglichkeit behindert. Vorteilhaft und praktisch erweisen sich eventuelle chemische Beigaben, wenn sie zum Beispiel zwecks größerer Widerstandsfähigkeit gegen Feuchte vor der Drahtgebung zugemischt wurden. Die Behandlung mit Gelatine gestattet sogar waschbare Papiergewebe herzustellen. — Endlich sei noch erwähnt, daß zufolge der chemischen Zusammensetzung, die Zellstoffgarne ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität sind, wie auch daß Mottenfraß naturgemäß nicht vorkommt.

Unter Heranziehung von Beispielen sei die Verwendung erläutert. Grobe reine Papierstoffgarne eignen sich für Säcke nur dann, wenn dieselben nicht sehr undurchlässig sein brauchen; aber auch da macht sich für den Träger die Glätte unangenehm bemerkbar, wie ebenfalls der Umstand, daß das Zubinden Schwierigkeiten bereitet. Schon um die Reißfestigkeit zu erhöhen, wird man in diesem Falle besser tun, einen Halbstoff aus Jute und Zellstoffgarn zu verlangen. Die betreffende Weberei hat bei dieser Warenart die Gewähr, leichteren Absatz zu finden. Von Bedeutung sind die neuen Sorten, die aus Vermengungen von Zellulosemasse und Baumwollabfällen bestehen, welche zur Zeit um 20 Prozent billiger kommen als solche aus reiner Jute (der Jutepreis steht jetzt hoch, dürfte aber eher steigen als fallen). Am günstigsten macht sich ein Packgewebe aus Zellstoff geltend, wenn es als Hülle für Schafwollwaren und feinen Tuchen gebraucht wird, da die bei der Durchreibung der Papierschichte oft unleidlichen Faserverunreinigungen durch Jute wegfallen. Die hiebei gebräuchlichsten Garnnummern sind 0,5 bis 4 metrisch.

Feinere Papiergarne (rein oder gemischt mit Baumwolle bezw. Wollgarn, auch Leinen oder Hanf) finden zufolge des hohen Glanzes und der Glätte (wie sie pflanzliche Rohmaterialien nie erreichen können) und wegen der schönen gefälligen Farben, eventuell auch der Druckmuster, immer mehr verbreitete Anwendung, wie zu bunten Dekorations-, Möbel- und Vorhangstoffen, Gardinen, Stramin und selbst Kleiderstoffen; letztere haben sehr geringes Gewicht. Bekannt ist diesbezüglich, daß man heute licht-, wasser- und waschechte Färbungen bei Papiergarnen durchführen kann. — Ein besonderer Artikel der Zukunft sind Wandbehangstoffe, die bedeutend billiger sind, wie solche aus Jute (Rupfenstoffe), und überdies keine Staub- und Bakterienfänger. Auf dem haarigen Jutegarn hängt sich jedes Staubteilchen fest, was vom hygienischen Standpunkte direkt für die Gesundheit gefährlich bezeichnet werden muß und eine ständige Sorge der Hausfrau bildet. — Weiters stellt man her: Matten, Läufer, Teppiche, Gartendecken u. dgl., die sich wegen der geringen Wärmeleitung auszeichnen. Gewebte Matten aus Papierstoffgarn unterscheiden sich von den sogenannten Japanmatten kaum im äußeren Ansehen, wogegen letztere, da sie aus der kurzfaserigen Binsenart bestehen, handgeflochten sind und teurer zu stehen kommen. In dieselbe Gruppe gehören die hygienischen Artikel der Körperpflege, zum Beispiel: Bettücher, Kissen, Schuheinlagesohlen usw. — Eine weitere Anwendungsart ergibt sich als Füllkette bei Florgeweben (Teppichen), für allerlei Schnüre und für Seilerwaren (Papierstoffgarn mit Manillahanf umsponnen). Ebenso wären zu nennen: Besatzartikel, Borten, Hosenträger, Schutzgürtel (Zellstoffgarn mit Leinen oder Baumwolle), Spitzen, Posamente, Taschen, Beutel, Netze, Damenhutformen, Schaft für Wachszündhölzchen etc. Die Garne zu den letzteren Artikeln sind meist stärker, wie überhaupt angefüllte Garne durch Textilienabfälle. Diese Spezialgegenstände erzielen oft sehr schöne Preise und hatte ich selbst Gelegenheit am Markte zu beobachten, wie Leute die Schönheit und Wohlfeilheit der neuen Spagattaschen lobten, die allerdings nur aus Papierstoffgarn waren. Es ist wirklich schwer für einen Nichtkenner, ein besseres Papierstoffgarn sofort zu erkennen; bei starken Sorten ist es unbedingt leichter, da das Kalandern nicht so einwirken kann. — Die waschbaren Erzeugnisse als Handtücher, Küchenwäsche, Abtrockentücher, Putztücher u. dgl. m. sind ziemlich saugfähig und auch einigemale waschbar. Sie werden, wie schon bemerkt, vorher präpariert und am geeignetsten aus gemischten Materialien erzeugt (Hanfwerggarnkette und Zellstoffgarnschuß). Der geringeren Dauerhaftigkeit steht der äußerst niedrige Preis gegenüber. — Für Bett- und Tischwäsche, Matratzengewebe usw. wird Leinen- oder Hanfkette und Papierstoffgarnschuß vorzugsweise benützt. Der geringe Preis von $^1/_3$ gegen Baumwolle, $^1/_{10}$ gegen Leinen lassen auch in diesen und den vorstehenden scheinbar unmöglichem Falle auf einen dauernden Absatz rechnen. — Interessant ist die Probe, künstliche Schwämme aus Papiergarnstoff zu erzeugen; solche aus Gummi sind bekannt. Nach einem Bericht der „Annales“ wird Papierteig (Papierganzstoff!) und Zinkchlorid zu einem schleimigen Brei angemacht. Nach einer Zugabe von Kochsalz und Ausspülen mit Alkohol wird die Masse unter weiterem Auspressen zu einem schwammähnlichen Gebilde geformt. Dieses bleibt im Wasser unverändert, löst sich nicht auf, fault nicht und soll die Haut angenehm reiben ohne zu kratzen. Wenn trotz der chemischen Behandlung kein Geruch zu bemerken wäre und kein Abbröckeln eintreten möchte, würden sie den Gummischwämmen bedeutend überlegen sein. — Schließlich will ich noch eine neue Anregung erwähnen, die darin besteht, daß das Untergewebe für Linoleum mit Vorteil aus einer Jutekette mit Zellstoffschuß zu erzeugen wäre. Die Jutekette kann man dann beim Walzprozeß auf die möglichste Dehnungsfähigkeit ausnützen. Der Papierstoffschuß wäre lose und ungedreht einzutragen und soll derselbe nur beim Ladenanschlag die Kettfaden zusammenziehend zu einem abgebundenen Gewebe vereinen. Dieser Schuß ist nicht in der Lage, der Linoleumschichte nach dem Walzen, Pressen und der Wärme entgegenzuwirken, wie dies die andern gedrehten Garne vermögen, und bietet so die Gewähr, ein homogenes Gebilde zu fördern. Sollte sich dies praktisch auch nur teilweise bewahrheiten, was übrigens sehr wahrscheinlich ist, dann wäre ein großes Verwendungsgebiet neu erschlossen.

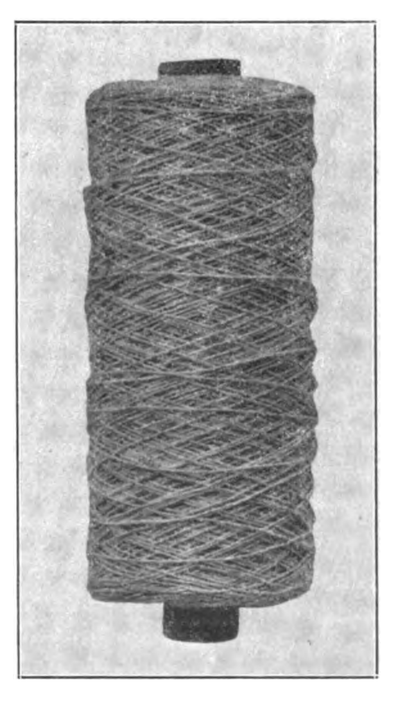


Fig. 5. Kreuzspule.

Bevor das Schlußwort folgt, will ich an dieser Stelle im allgemeinen etwas über die wichtige Spezialweberei für Papiergarnstoffe einfügen. Diesbezüglich dauerte es ziemlich lange, bis man zu günstigeren Resultaten kam. Greifen wir zur gebräuchlichen Art mit der Verwendung von gedrehten Faden zurück, so wäre zu erwähnen, daß das trockene fertige Garn wie anderweitig bekannt auf Kreuzspulmaschinen überspult wird. Die Figur 5 verbildlicht eine solche Kreuzspule, die auf den Spulenrahmen aufge-

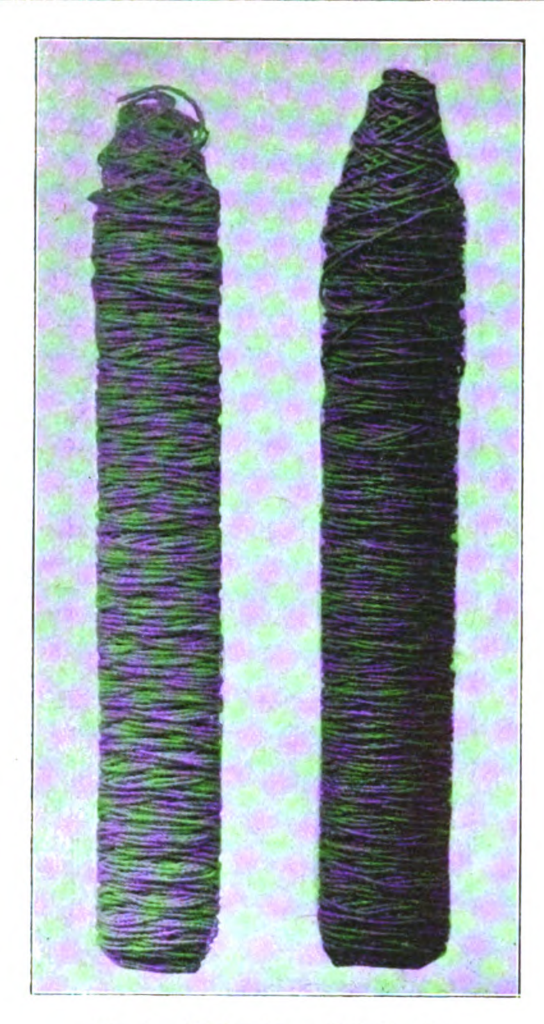
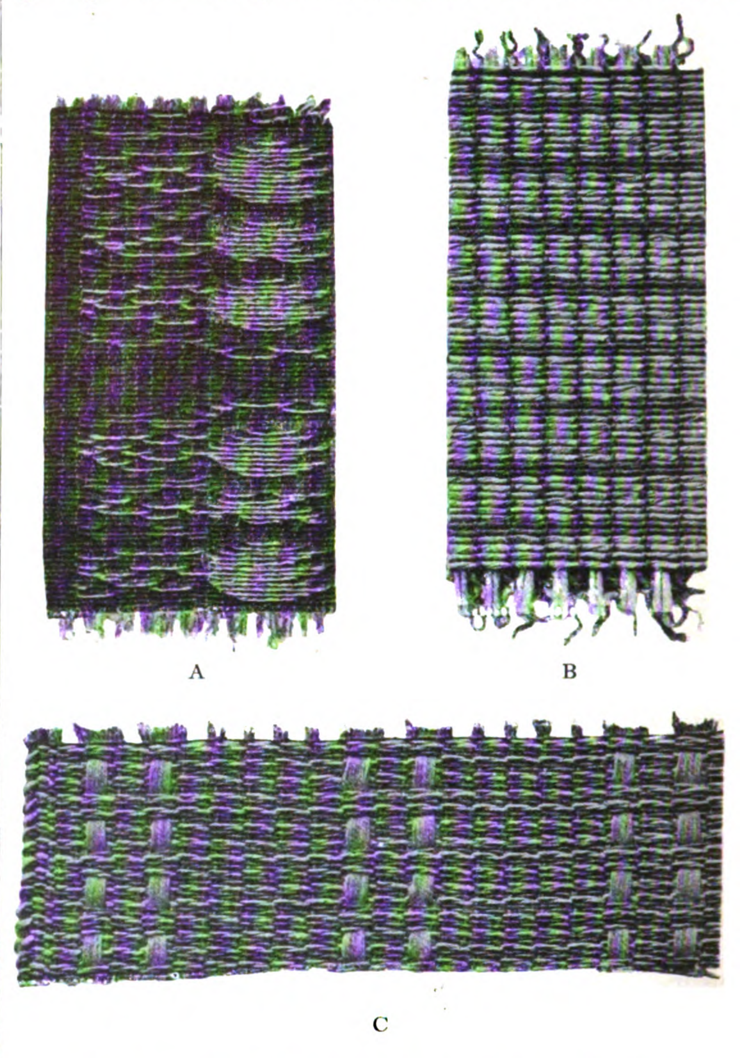


Fig. 6. Schlauchkops-Schußspulen,
Zwirn Nr. 5, 2-fach; Garn, Nr. 2½, 1-fach.

steckt, den ersten Teil einer Schweif- oder Schermaschine bildet. Durch Zuhilfenahme der letzteren, in irgend einer gebräuchlichen Form, wird die Kette in richtiger Dichte, Breite und Länge angeordnet und auf den Kettenbaum am Schlusse vereinigt. Von einer näheren Beschreibung dieser bekannten Konstruktionen und Methoden soll der Kürzung wegen abgesehen werden. Geschlichtet braucht nicht zu werden, da die Zellstoffaden an und für sich genügende Steife und Glätte besitzen. Die Kette ist am Stuhle weniger zu spannen als für Jute, der Schuß hingegen mehr zu bremsen, da sonst eine schlechtere Leiste entsteht. Die Form der Schußspulen ist meist „Schlauchkops", wie bei der Jute und anderen starken Garnen gebraucht, um trotz der größeren Stärke des Fadens den Stuhl länger laufen lassen zu können (Spulenkörper fällt weg.) Die Schlauchkopsspulen sind in den Schützen nur einzulegen und wird der Faden von innen abgezogen. Das weitere ist wie in gewohnter Weise durchgeführt. Figur 6 zeigt 2 solche Schlauchkopse im Bilde, der eine war Nr. 5/2 fach und der andere Nr. 2½ einfach; somit einfaches Garn und Zwirn von gleicher Stärke. Wie bei der Hauptbesprechung betont, werden häufig auf der Feinspinnmaschine die Garne direkt zu Schlauchkopsen gewunden und sind dann ohne Umspulen verwendbar. Hat man jedoch solche Systeme im Gebrauche, welche zu gewöhnlichen Kopsformen aufwinden, dann muß auf einer separaten Schlauchkops-Schußspulmaschine das Schußgarn überspult werden. Einige Gewebeproben sind im Bilde Figur 7 zusammengestellt.

In neuerer Zeit bürgern sich aus flachen Papierstreifen bestehende Gewebe ein. Die ersten Versuche waren gedrehte Kette mit flachem bandartigen Schusse, der erst nach Umtritt des Faches und dem Blattanschlage die Verbindung von Kette und Schuß hervorruft. (Siehe früher Linoleum!) Ebenso bestehen Gewebe in Kette und Schuß aus flachliegendem Papierstreifen, die mit oder ohne dazwischen angeordneten Bindeketten, beziehungsweise Bindeschüssen, aus Textilien gearbeitet werden. Wie bei Roßhaarstühlen, so wird auch hier der flache Schußstreifen auf einer feststehenden Schußspule bereitgehalten und durch eine Greiferzange zwischen das Fach eingetragen. Zufolge des ruckweisen Einziehens besteht beständig die Gefahr, daß der Papierstreifen reißt und müssen deshalb diese Stühle langsamer laufen; durch eine höhere Tourenzahl und Häufung der Stuhlstillstände, durch Zerreißen des Papierbandes, konnte keine größere Produktion erzielt werden. Die so gewebten Waren wie: Wandverkleidungen, Fensterroll-Vorhänge, Bettunterlagen u. dgl. m. müssen aber billige Marktpreise haben und konnten bei dieser Erzeugungsweise (große Anschaffungskosten, großer Arbeitslohn und geringe Produktion) nicht recht florieren. Erreicht wurde



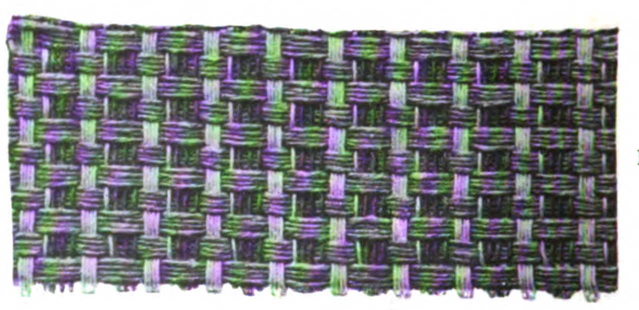
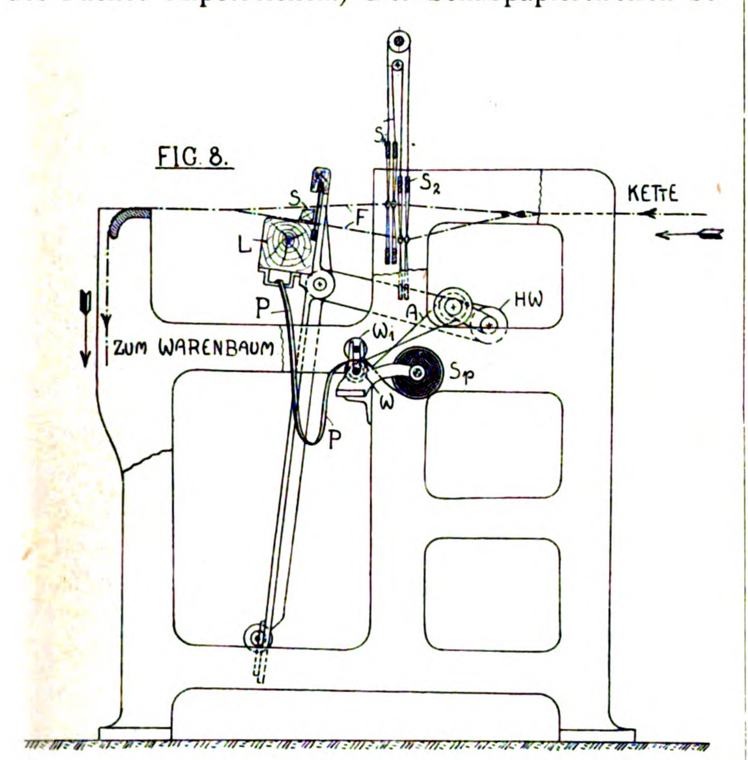


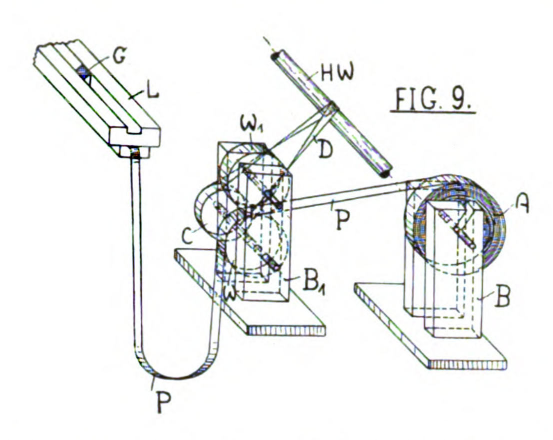
Fig. 7. Gewebebilder.

A) Gemusterter Wandbehangstoff. (Kette-Baumwolle.)
B) Dekorationsstoff. (Kette-Baumwollzwirn, Füllkette und Schuß-Zellstoffgarn).
C) und D) Gemusterte Läufer, ganz aus Papierstoffgarn.

jedoch dieses Ziel durch eine patentierte Verbesserung der „Deutschen Patentweberei in Chemnitz", welche vorsieht, daß der Papierstreifen von seiner Spule aus mit gleichmäßiger Geschwindigkeit bis in die Nähe seiner Verwendungsstelle, der Lade des Webstuhles, zugeführt wird. Er hängt infolge dessen lose herab und braucht nur glatt gezogen werden; dieser in Bogenform hängende Vorratsstreifen bildet sich immer früher, als bis er ruckweise angezogen wird. Das Ausführungsbeispiel stellt die Figur 8, als rechte Seitenansicht eines solchen Stuhles, dar. F ist das Kettbänderfach durch die Schäfte S_1 und S_2 verursacht. Außer dem Schützen S, welcher den Bindeschuß in das Fach einträgt, ist noch eine besondere Greifervorrichtung zu denken, welche in der wie oben erwähnten Weise den Papierstreifen P erfaßt und durch das Fach zieht. (Nicht gezeichnet; durch eine Oeffnung der Ladenbahn L hindurch müßte die Schere mit der Festhaltvorrichtung bis in die Höhe des Faches emporreichen.) Der Schußpapierstreifen be-



findet sich auf der lose drehbaren Spule Sp aufgewickelt und nimmt seinen Lauf durch ein Lieferwalzenpaar W und W_1 hindurch. Die Walze W erhält von einer Rolle der Hauptwelle H W mittels Schnurtrieb A ständige gleichmäßige Drehung, während die Walze W_1, durch eine Kulisse geführt, mit der eigenen Schwere aufliegt und dadurch die Reibung verursacht, welche die Mitnahme hervorruft. Durch dieses fortwährende Abziehen des Lieferwalzenpaares hängt sich der Papierstreifen in Bogenform durch, wird dann vom Greiferschützen eingetragen und hiebei fast gerade gezogen; bis zum nächsten Schuß kann sich mittlererweile wieder genügend Vorrat ansammeln. Die Gefahr des Zerreißens durch ruckweises Anziehen ist damit ausgeschlossen. Aber auch bei alten Stuhl-Konstruktionen kann die Vorrichtung eingebaut werden. Man lagert dann, nach Figur 9, die Schußmaterialrolle A in einem Ständer B und leitet den flachen Papierstreifen P durch das Abziehwalzenpaar W und W_1, das in einem zweiten Ständer B_1 untergebracht ist. Zwischen dem Walzenpaare und der Lade L bildet der Streifen P eine Schleife, aus welcher der Greifer G sich das nötige Schußmaterial holt. Die Abzugwalze W erhält auf der Welle eine Schnurscheibe C angebracht, welche durch eine Schnur (Riemen) D von der Hauptwelle H W des Stuhles unmittelbar Antrieb erhält, und hiedurch Drehung. W_1 liegt durch die eigene



Schwere wieder auf. Das übrige ist wie vorstehend. Wir ersehen aus dem Wenigen schon, daß man sich auch auf diesem Gebiete dem Fortschritte angepaßt hat.

Dem Schlusse zueilend verbleibt jetzt noch eine kurze Uebersicht anzugliedern. Die Konkurrenzfähigkeit des Papierstoffgarnes steht außer Frage, denn der Erzeugungspreis wird sich immer günstiger gestalten und das eigene Material das Weitere selbst hinzusetzen. Man kann behaupten: schon heute sind diese Industrieartikel eine Konkurrentin für Flachswerg- und Baumwollerzeugnisse und eine scharfe Ersatzware für Jute. Wenn auch nicht behauptet werden kann, daß die Zellstoffgarne die Jute vollständig verdrängen werden (übrigens wurde diese Aussage von Fachleuten nie vollinhaltlich gemacht, trotzdem sie von Gegnern häufig zitiert wird), so ist es immerhin unumstößlich wahr, daß es schon derzeit Artikel gibt, bei welchen die Jute vollkommener ersetzt wurde. Andere Felder wird das Papierstoffgarn allerdings schwerer allein oder höchstens mit der Jute vereint erobern können. Es wäre nunmehr

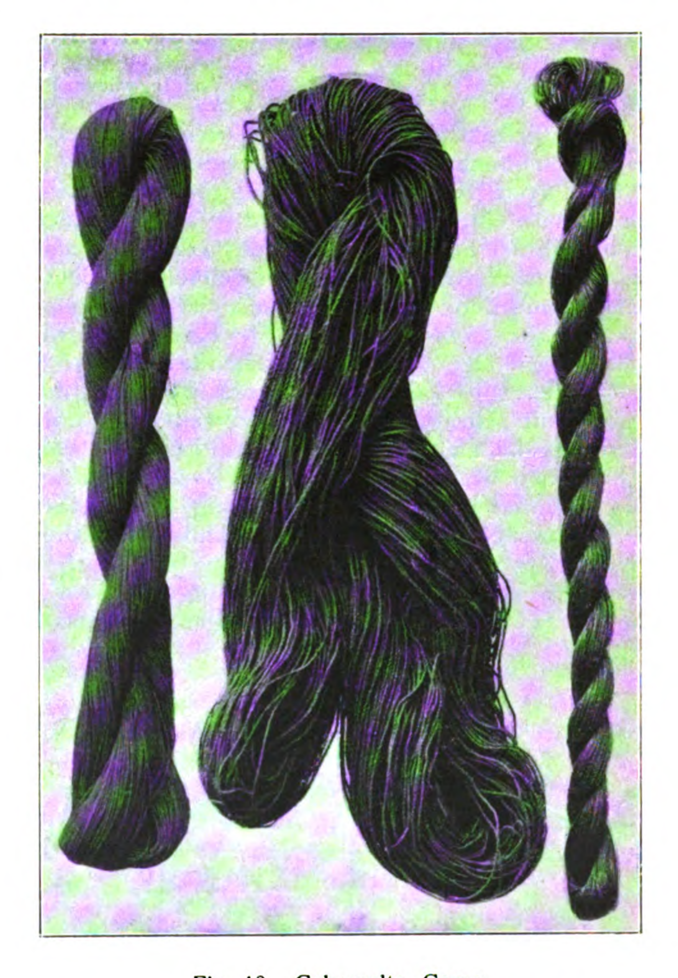


Fig. 10. Gehaspelte Garne,
3/1-fach — Garn; 6/2-fach — Zwirn; 4/1-fach — Eisengarn.

an der Zeit, daß beide Fabrikationszweige sich das vor Augen halten und miteinander arbeitend ihren Platz ausfüllen. Absatz ist genug da und wäre immer noch zu finden.

Wir könnten es nur begrüßen, wenn sich die Zellstoffgarnfabrikation heben und vervollkommnen möchte, denn damit werden unsere einheimischen Produkte an Wert gewinnen und wir von den ausländischen Rohmaterialien wenigstens etwas unabhängiger werden. Nicht nur ein Patriot, sondern jeder weitsichtig Denkende ist verpflichtet, dieses Bestreben zu fördern und diesem neuen Zweige Vertrauen zu schaffen. Es sind doch schon Schwierigkeiten genug, die sich unaufhaltsam entgegenstellen! Wie schwer ist es zur Zeit, neue Industrien zu gründen und einzuführen, denn jedes Erzeugnis soll tadellos dastehen, während die vorhandenen jahrhundertelange Erfahrung zur Seite haben. Ein Fehler unserer jungen Erzeugung ist es für jeden Fall, daß sie sich vorerst nur auf die Garnfabrikation erstreckte und anderen die Verwertung überließ. Sollten sich jedoch die neuen Bestrebungen: Spinnerei, Weberei und die Fabrikation der Spezialartikel miteinander vereinigt weiterbilden, so wird ein Aufblühen sicher nicht ausbleiben; jetzt muß man noch mit jedem Prozentsatz rechnen. Wenn dann überdies neue Verwendungsgruppen zugänglich werden, wo das Zellstoffgarn wohl nicht das Hauptmaterial doch ein beachtetes Ersatzmaterial ist, dann wird die Sachlage jede einzelne Ausnützung gestatten. Vorerst wird wohl noch eine Umwälzung dahin eintreten, daß die nasse Teilung des Ganzstoffes dem Trockenteilverfahren wird weichen müssen, denn nach dem heutigen Stande ist das letztere ökonomischer und ertragfähiger. Auch ist kaum anzunehmen, daß das erste Verfahren durch irgend eine maschinelle Neuerung den Vorrang zurück erhält.

Ich betone noch, daß mir zwei weitere neue Verwendungsarten angedeutet wurden, die nach dem Versuchen recht befriedigende Ergebnisse gezeitigt haben sollen; da sie noch nicht patentamtlich erledigt sind, kann ich darüber erst in einiger Zeit berichten. Ich werde dann Gelegenheit nehmen und darauf zurückkommen.

Als Letztes gebe ich die Nummerierung an, die bei Papierstoffgarnen nur metrisch erfolgt, also bezüglich anderer Systeme nichts bemerkt werden braucht.

1000 m Zellstoffgarn als Fadenlänge, bei dem Gewichte 1 kg ist die Nro. 1 metr.

2000 m Zellstoffgarn als Fadenlänge, bei dem Gewichte 1 kg ist die Nro. 2 metr. usw.

5/2fach Papierstoffzwirn bedeutet 5000 m Fadenlänge : 2, also gleichwertig mit 2 · 5/1 ($2^1/_2$ einfach, metrisch).

Würde man die Werte in Grammen ausdrücken wollen, dann ist anzuschreiben:

Nro. 3/1 = 3 m Fadenlänge auf 1 g oder
Nro. $^1/_4/_1$ = $^1/_4$ m „ » 1 g usw.

Einfache Papierstoffgarne werden meist von der Nro. $^1/_1$ angefangen bis Nro. 7/1 lagernd angefertig; doch sind auch höhere Nummern z. B. 12/1, 13/1 etc. gebräuchlich.

Verkauft wird nach Kilogrammen und am häufigsten in Strähnform, zu welchem Behufe das Zellstoffgarn auf einer Haspel oder der Garnweife in die gewohnte Form gebracht werden muß. Laut der Figur 10 ersieht man 3 verschiedene Garnsorten im markfähigen Zustande.

Schließlich ist noch das eventuelle Verpacken zu 5 kg- oder 10 kg-Packete, das Etikettieren usw. vorzunehmen.

Maschinen zur Gewinnung von Kautschuk aus Pflanzenteilen.

Von Ingenieur P. Hoffmann in Berlin-Friedenau. (Schluß.)

Wesentlich vorteilhafter für die vorliegenden Zwecke als eine Scheibenmühle sind Kegelmühlen, bei denen die Mahlkörper Kegelmantelflächen besitzen, zwischen welchen das Gut gemahlen wird. Solche Maschinen werden vielfach benutzt, sowohl mit vertikaler als auch mit horizontaler Anordnung der Drehachse. Eine Ausführungsform der ersteren Bauart ist in Fig. 6 im Vertikalschnitt veranschaulicht (J. Kirk Amerik. Pt. Nr. 888714). Der obere feststehende Mahlkörper 1 trägt ein zentrales Zuführungsrohr 2 für die Pflanzenteile, das mit schrägen Riefen 3 versehen ist und eine Förderschnecke 4 enthält, die an dem Läufer 5 befestigt ist. Zwischen der Schnecke und den scharfkantigen Riefen 3 findet eine Vorzerkleinerung des Gutes statt. Die Arbeitsflächen der beiden Mahlkörper sind mit scharfen Rippen besetzt, welche am Körper 1 radial verlaufen, beim Läufer 5 dagegen tangential zur Stirnfläche der Schnecke 4; die Vertiefungen zwischen diesen Rippen werden nach dem Rande der Mahlkörper allmählich tiefer. Zur Einstellung der Körper 1 und 5 dienen vier Schraubenspindeln 6, an denen der Körper 1 am Maschinengestell aufgehängt ist. Der Läufer 5 ruht auf mehreren Rollen und wird durch ein Zahnrad 7 gedreht, das in den Zahnkranz 8 am Läufer eingreift. Da die Maschine für die Naßbehandlung der Pflanzenteile bestimmt ist, sind Rohre 9 am Körper 1 angebracht, durch welche Wasser oder Dampf zwischen die Mahlkörper geleitet wird. Das am Umfange der Mahlkörper austretende Gut gelangt in einen Trog 10 und wird in diesem durch einen am Läufer 5 vorgesehenen Schaber 11 zum Auslaß des Troges befördert. In der Regel werden mehrere Maschinen hintereinander angeordnet, so daß das Mahlgut aus dem Troge der ersten Maschine in das Füllrohr der zweiten gelangt. Die Holzteile werden hierbei feingemahlen und sodann fortgeschwemmt, während die Kautschukteilchen an einander haften und größere Stücke bilden. — Die Compagnie Générale d' Extraction de Caoutchouc in Paris verarbeitet die Pflanzenteile trocken in einer Kegelmühle gemäß Fig. 7 (Französ. Pat. Nr. 429179 und Brit. Pat. Nr. 10942 v. J. 1911). Die Welle 5 des Läufers 9 ruht in einem verstellbaren Lager 13 und wird durch Kegelräder 11 von der Welle 12 angetrieben. Der feststehende Mahl-

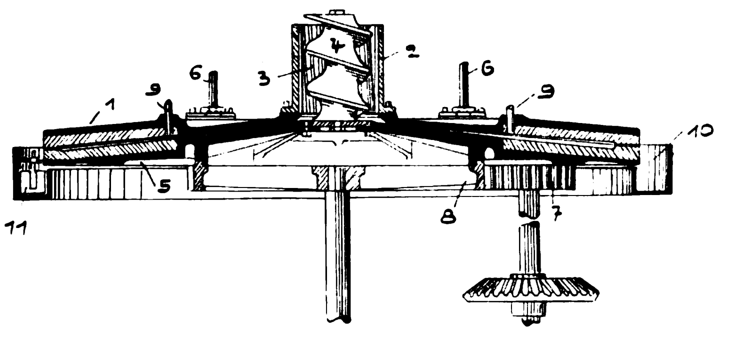


Fig. 6.

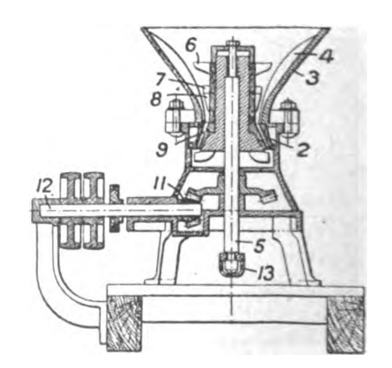


Fig. 7.

körper 2 schließt sich unmittelbar an den Fülltrichter 3 an, welcher innen mit scharfen Rippen 4 besetzt ist. Der Läufer ragt in den Trichter 3 hinein und trägt mehrere Ringe, 6, 7, 8 mit verschiedenartigen Schneiden. Das im Trichter 3 vorgebrochene Gut wird zwischen den Mahlkörpern 2 und 9 gemahlen und gelangt sodann in eine Siebeinrichtung, zweckmäßig ein Schüttelsieb, wo das Holz von dem Kautschuk abgesiebt wird.

Kegelmühlen mit horizontaler Achse sind in verschiedenen Ausführungsformen bekannt geworden, sie werden in der Regel bei der Naßbehandlung verwendet. Aus Fig. 8 ist die Bauart der Société pour l' Exploitation du caoutchouc au Congo (Léon Guiget) ersichtlich (D. R. Patent Nr. 216191, Amer. Pt. Nr. 958918, Brit. Pt. Nr. 9064 v. J. 1909 und Französ. Pt. Nr. 399896). Der Maschinenrahmen A trägt auf der einen Seite zwei Kegelmühlen H, auf der entgegengesetzten eine weitere Mühle L. Die kegelförmigen Läufer J sind mit schraubenförmig verlaufenden Zähnen von dreieckigem Querschnitt versehen und drehen sich in heizbaren Gehäusen, deren Innenwandungen mit ähnlichen aber entgegengesetzt gerichteten Zähnen ausgerüstet sind. Der Antrieb erfolgt von der auf dem Maschinenrahmen A befindlichen Dampfmaschine B. Oberhalb der Kegelmühlen ist eine Scheibenmühle D bekannter Bauart angeordnet, deren Riemenscheibe E ebenfalls von der Dampfmaschine B gedreht wird. Das

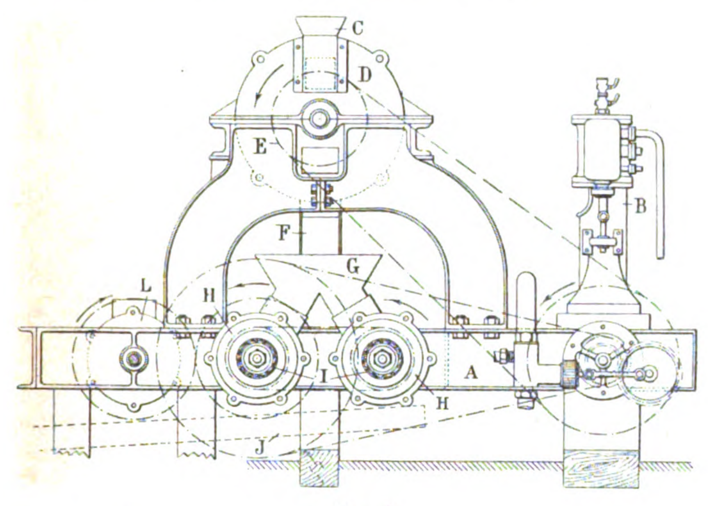


Fig. 8.

Material wird in den Trichter C eingefüllt, in der Mühle D zerkleinert und gelangt durch Kanal F in den Fülltrichter G für die Mühlen H. Aus diesen tritt es am vorderen Ende aus und fällt in eine Rinne J, welche es zu einer rotierenden Siebtrommel führt, in der die Holzteilchen und der Kautschuk durch Waschen von einander getrennt werden. Das die Zermahlung der Pflanzen erleichternde Wasser wird in den Trichter E geleitet und durchfließt mit dem Mahlgut die Maschine. Die Mühle L dient zum weiteren Bearbeiten des gewaschenen Materials, sie wird ebenso wie die anderen beiden Kegelmühlen mittels Dampf oder Heißwasser geheizt.

Anstatt für die Vorzerkleinerung eine Scheibenmühle zu benutzen, gibt man die Pflanzen vielfach ohne weiteres in eine Kegelmühle und ordnet mehrere solche Mühlen hintereinander an. Eine derartige Maschine nach den Patenten der The vine and general rubber trust Ltd. (Brit. Pt. Nr. 18375 v. J. 1910 und Französ. Pt. Nr. 434277) zeigt Fig. 9. Es sind vier Kegelmühlen 1, 2, 3, 4 vorgesehen, von denen je zwei auf einer gemeinsamen Welle sitzen. Beide Wellen 5 und 6 werden von der Hauptwelle 7 durch Zahnräder angetrieben, die in einem Gehäuse 8 eingeschlossen sind. Um den achsialen Schub der kegelförmigen Läufer aufzuheben, sind die auf einer Welle befindlichen entgegengesetzt

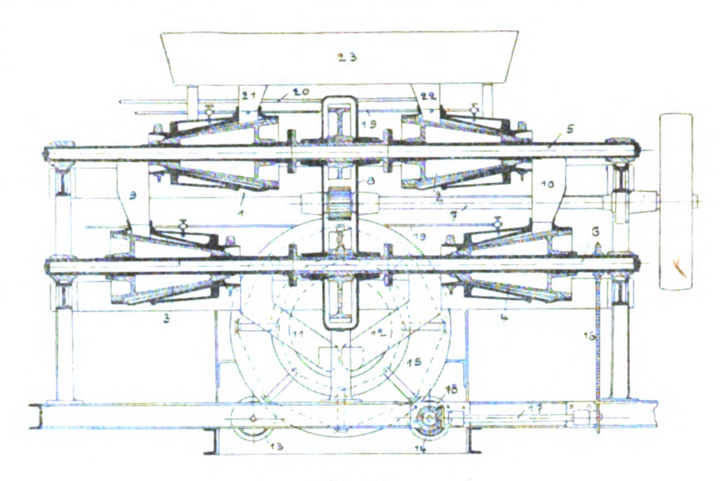
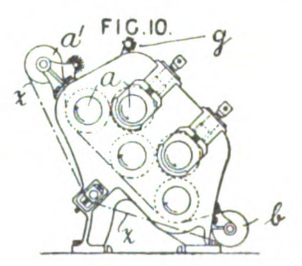


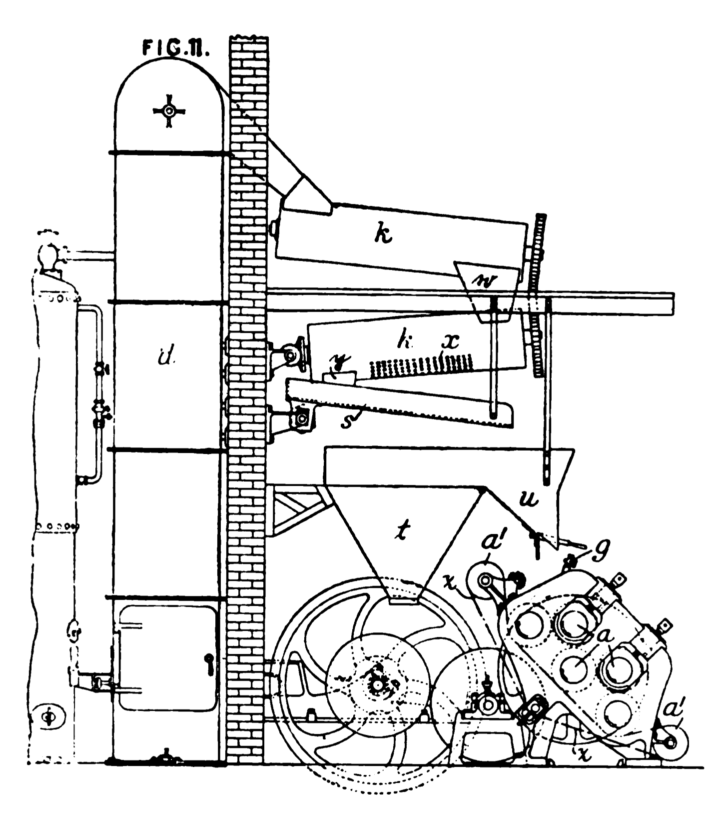
Fig. 9.

gerichtet angeordnet. Hierdurch wird auch gleichzeitig eine gute Materialführung erreicht, indem unmittelbar an das Austrittsende der Mühlen 1, 2 kurze Kanäle 9, 10 angeschlossen sind, die oberhalb der Fülltrichter der Mühlen 3 und 4 enden. Das bearbeitete Gut gelangt aus diesen Mühlen durch schräge Kanäle 11 und 12 in die unten im Maschinengestell auf Rollen 13, 14 gelagerte Siebtrommel 15, welche unter Vermittlung des Kettentriebes 16, Welle 17 und Zahnräder 18 von der Welle 6 gedreht wird. Durch Rohre 19 wird in die Heizmäntel der Mühlen Dampf geleitet, aus Rohr 20 fließt das nötige Wasser in die Einfülltrichter 21 und 22 der Mühlen 1 und 2, welche mit dem Behälter 23 für das Mahlgut in Verbindung stehen.

Weitere Ausführungsformen von Kegelmühlen mit abgeändertem Antrieb, einseitig an den Mühlen angeordneten Einfülltrichtern und besonders ausgestalteter Zahnung der Läufer sind im Französ. Zusatzpatent Nr. 399896/14253 beschrieben. Zur Erleichterung des Transports sind diese Maschinen in der Regel in mehrere Teilmaschinen zerlegbar, die für sich brauchbar sind. Die rotierenden Teile laufen vielfach auf Kugellagern, so daß der Kraftbedarf ein geringer ist und unter Umständen der Handantrieb genügt.

Robert Bridge von der bekannten Firma David Bridge & Co. Ltd. (Brit. Pt. Nr. 16407 v. J. 1910) bedient sich zur Verarbeitung von Pflanzenteilen besonderer Walzwerke ähnlich den in der Kautschukindustrie benutzten. Es sind mehrere Walzenpaare vorgesehen, die das Mahlgut einmal oder in mehrfacher Wiederholung passiert. Die Walzenoberflächen sind entweder glatt oder mit achsial, schraubenförmig, schräg zur Achse oder kreuzweise verlaufenden Nuten ausgerüstet. Es findet eine trockene Verarbeitung, sowie eine solche unter Zusatz von heißem oder kaltem Wasser statt; bei ersterer werden die feingemahlenen Holzteilchen durch einen Luftstrom fortgeblasen. In Fig. 10 ist ein Walzwerk der beschriebenen Art abgebildet. Fünf Walzen a sind im Maschinengestell derart angeordnet, daß je zwei zusammenarbeiten, sie drehen sich hierbei im Sinne der eingezeichneten Pfeile und werden so angetrieben, daß die Umfangsgeschwindigkeit der Walzen von oben nach unten hin zunimmt. Ein über Rollen a¹, b und eine Spannrolle geführtes endloses Band z läuft an den unteren Walzen entlang und dient dazu, das Material wiederholt zwischen die Walzen zu bringen. Aus Rohr g wird Wasser zwischen die oberen Walzen geleitet. Bei vertikaler Anordnung der Walzenpaare übereinander, werden zwischen den übereinanderliegenden Walzen Schaber vorgesehen,





welche das Material von den Walzen abstreifen, so daß es zwischen das nächste Walzenpaar fällt. Unter dem letzten befindet sich ein Trog, aus dem ein Becherwerk das Gut wieder auf die obersten Walzen befördert.

Bei der Gesamtanlage von Bridge (Brit. Pt. Nr. 3049 v. J. 1911), welche Fig. 11 zeigt, ist zur trockenen Behandlung der Pflanzen vor dem Walzen eine besondere Einrichtung vorgesehen. Sie besteht aus zwei schräg liegenden Rohren k, in denen je eine Welle m (Fig. 12) mit einer Schnecke rotiert. Zwischen den Windungen der Schnecke sind auf Welle m Arme o angeordnet, welche Walzen p mit verschiedener Oberflächengestaltung tragen. Die mittels eines Becherwerkes d zum oberen Ende des ersten Rohres k gebrachten Pflanzenteile werden durch die Schnecke n im Rohr k entlang bewegt und hierbei von den Walzen p zerkleinert und gequetscht. Sie kommen nunmehr durch Kanal w in das zweite Rohr k, welches am unteren Teil mit Löchern x versehen ist. Durch diese fallen die kleinen Zelluloseteilchen auf ein Schüttelsieb s, wohin auch das übrige Material durch Trichter y gelangt. Zur Aufnahme des durch Sieb s hindurchfallenden Gutes dient Behälter t, während die gröberen Teile sich im Trichter u sammeln, der oberhalb des Walzwerks mündet. Dieses entspricht der bereits beschriebenen Maschine (Fig. 10).

Eine von den bisher erwähnten Maschinen gänzlich abweichende ist die von Schmoele (Journal d'agriculture tropicale Nr. 41 S. 332—34, Nr. 87 S. 260). Bei dieser sind in einer rotierenden Trommel mehrere Walzen frei beweglich angeordnet, welche bei der Drehung der Trommel angehoben werden und sodann auf die in der Trommel befindlichen Pflanzenteile herabfallen. Hierdurch findet eine allmähliche Zerkleinerung der Pflanzen statt, die Kautschukteilchen vereinigen sich, während die holzigen Bestandteile der Pflanzen zu Pulver gemahlen werden. Das aus der Maschine entnommene

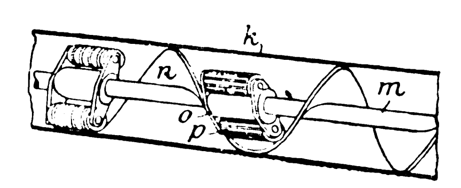


Fig. 12.

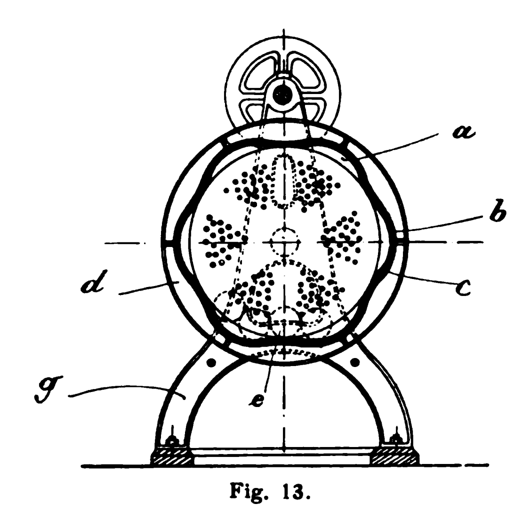


Fig. 13.

Gemisch von Kautschuk und Holzmehl wird unter Wasserzusatz weiterbehandelt und schließlich der Kautschuk ausgewaschen.

Die Maschine von Valour (D. Reichspatent Nr. 250215, Britisches Patent Nr. 12040 vom Jahre 1910 und Französ. Patent Nr. 409771), welche in Fig. 13 im Vertikalschnitt veranschaulicht ist, stellt eine wesentliche Verbesserung der Schmoeleschen Maschine dar, sie war im übrigen auf der Kautschukausstellung in London 1911 auf dem Stande der Firma Francis Shaw zu sehen (vgl. Kunststoffe 1911 S. 323). Die Trommel a ist aus einzelnen Segmenten aus gewellten Blechen b zusammengesetzt, welche mit Löchern von etwa 1 cm Durchmesser und 3 bis 5 cm Abstand versehen sind. Außen auf den Blechen b sind ähnliche Bleche c angebracht mit vielen kleinen Löchern von ungefähr 1 mm Durchmesser, die sehr nahe nebeneinander liegen. Die Böden d der Trommel werden in gleicher Weise durch gelochte Deckel gebildet. In der Trommel liegen frei beweglich mehrere schwere Walzen e von der Länge der Trommel. Sobald die Trommel nach dem Einbringen der Pflanzenteile gedreht wird, werden die Walzen in der Richtung der Drehung mitgenommen, fallen nach einem gewissen Hube auf die Pflanzenteile zurück und zerdrücken sie. Die Wellungen der Trommelwandungen, deren Krümmungsradius größer als der Radius der Quetschwalzen ist, verhindern ein Hängenbleiben der Walzen. Das entstehende Holzpulver wird mittels zugeleiteten Wassers durch die Löcher in den Wänden der Trommel fortgeschwemmt. Die Zuleitung des Wassers erfolgt zweckmäßig durch die hohle Trommelachse hindurch. Der abgesonderte Kautschuk bildet größere Stücke, die in der Trommel zurückbleiben.

Bei einer der Schmoeleschen Maschine ähnlichen ersetzt W. A. Lawrence (Amerik. Pt. Nr. 982373 und Französ. Pt. Nr. 424795) die Quetschwalzen durch Kugeln, Steine oder andere schwere Körper vgl. Fig. 14. Die Trommel 1 ist mit glasierten Ziegeln 2 ausgekleidet

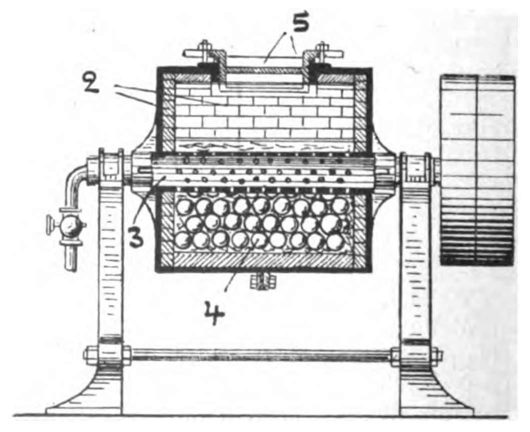


Fig. 14.

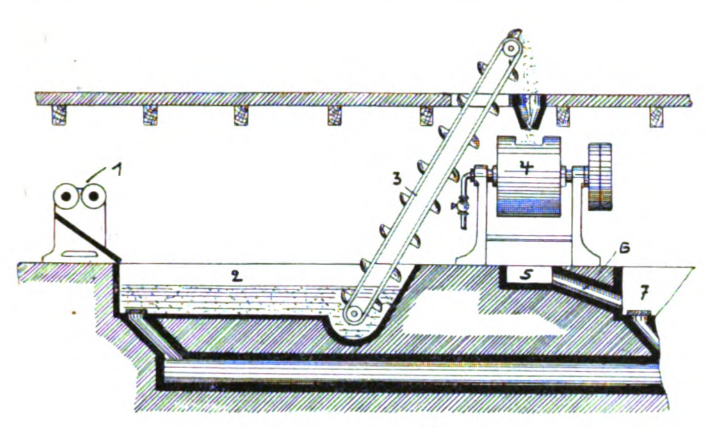


Fig. 15.

und dreht sich um eine hohle Achse 3, welche mit zahlreichen Löchern versehen ist und zur Zuführung von Wasser dient. Als vorteilhaft hat es sich herausgestellt, die Trommel nur etwa bis zur Achse mit den Mahlkörpern 4 und über die Achse hinaus mit Wasser zu füllen. Nach Beendigung des Mahlprozesses wird der Deckel 5 durch ein Sieb ersetzt und das Mahlgut in ein Schwemmbassin abgelassen. Die Fig. 15 zeigt die Ansicht einer derartigen Anlage. Zum Vorbrechen der Pflanzen ist ein Walzwerk 1 vorgesehen, von dem das Gut in das Bassin 2 gelangt. Ein Becherwerk 3 entnimmt es aus diesem und befördert es in die Kugelmühle 4. Diese wird in die Grube 5 entleert, welche durch Kanal 6 mit dem Schwemmbassin 7 in Verbindung steht. Bei dem Aufbereitungsverfahren findet eventuell ein Waschholländer bekannter Bauart Verwendung.

A. Dejardin (D. R. P. Nr. 237071, Brit. Pt. Nr. 23810 v. J. 1910 und Franz. Pt. Nr. 421354) benutzt ebenfalls eine Kugelmühle. Diese wird jedoch nicht in umlaufende, sondern eine hin- und herschwingende Bewegung versetzt oder wagerecht oder lotrecht hin und her verschoben. Hierdurch erreicht man eine wesentlich kräftigere Behandlung der Pflanzenteile, da die Schläge heftiger sind als bei Rotation. Außerdem ist eine erhebliche Steigerung der Umlaufszahl möglich, was bei rotierenden Kugelmühlen wegen der Wirkung der Zentrifugalkraft ausgeschlossen ist. Eine Ausführungsform der Maschine mit schwingender Trommel ist in Fig. 16 abgebildet. Im Gestell 1, 2 ist eine Kurbelwelle 4 gelagert, deren Zapfen durch Ansätze 11 am Boden der Trommel 10 geführt ist. Oben an der Trommel 10 sind Ansätze 9 vorgesehen, an welchen Lenker 8 angreifen, die an den Wangen 1 und 2 des Gestells drehbar befestigt sind. Die Trommel wird demgemäß bei Rotation der Welle 4 in Schwingungen versetzt. Löcher 12 im Boden der Trommel sind von unten von einem Metallsieb überdeckt, das teilweise die obere Oeffnung eines nach unten führenden Rohres abschließt. Die in die Trommel gefüllten Pflanzenteile werden durch die Mahlkörper 18 zerkleinert, so daß die Kautschukfasern freigelegt werden und sich miteinander vereinigen können, während die holzigen Bestandteile gemahlen werden. Letztere können entweder durch das Abzugsrohr hindurchfallen, oder werden mittels einer am Stutzen 16 angeschlossenen Saugleitung abgesaugt. Gegebenenfalles kann der Stutzen 16 auch mit einer Wasserleitung verbunden werden. Soll die Trommel eine vertikale Bewegung aufwärts und abwärts ausführen, dann wird sie an der Stange eines Kolbens aufgehängt, der sich in einem vertikalen Zylinder bewegt.

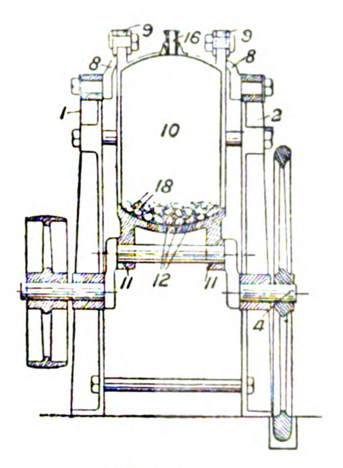


Fig. 16.

Referate.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie zu Washington. (4. bis 13. September 1912.) (Schluß.)

C. R Boggs: Direkte Bestimmung des Kautschuks, die sich zur Spezifizierung vulkanisierter Kautschukwaren eignet. Bei der Spezifizierung von Kautschukwaren sucht man jetzt auch chemische Prüfungen heranzuziehen, die die Zusammensetzung der Kautschukverbindung andeuten können. Diese Untersuchungen reichen nicht aus, um die Menge und Art des Kautschuks in den Kautschukwaren anzugeben. Eine Besserung wurde in letzter Zeit eingeführt durch Angaben von Einzelheiten des chemischen Verfahrens bei den Prüfungen, besser wäre es bei den Spezifizierungen genaue Kautschukbestimmungen an Stelle der indirekten Prüfungen anzugeben. Vortragender gibt nun eine Methode, welche es gestattet, direkt den Gehalt von reiner Gummisubstanz in einer vulkanisierten weichen Kautschukware anzugeben. Es handelt sich um eine Modifikation der Tetrabromidmethode für Rohkautschuk, welche zuerst von Budde angewandt wurde und dann von Fendler und Kuhn modifiziert wurde. Axelrod hat eine Modifikation dieses Verfahrens für heiß bearbeitete Waren angewandt und später hat Hübener das Bromid in Wasser dargestellt und diese Methode für die Bestimmung des Kautschuks in heiß bearbeiteten Waren und Hartgummi und für die Bestimmung des freien und gebundenen Schwefels angewandt. Der Vortragende bespricht nun kurz diese Verfahren. Axelrods Methode beruht auf der Lösung des Kautschuks im Petroleum, Bromierung mit Buddescher Mischung und Fällung des Bromids mit 95%igem Alkohol. Die Mineralsubstanzen und das Bromid werden abfiltriert, gewaschen und gewogen, das Bromid dann verbrannt und der Rückstand abermals gewogen. Die Gewichtsdifferenz wird als Tetrabromid des Kautschuks angesehen, für den gebundenen Schwefel wird eine Korrektion genommen. Dieses Verfahren berücksichtigt die übrigen organischen Substanzen außer dem Bromid nicht, welche in dem Lösungsmittel unlöslich sein können. Eine derartige organische Substanz würde daher als Bromid berechnet. Aber selbst bei Verbindungen, welche außer Kautschuk keine andere organische Substanz enthalten, bedingt das Verfahren einen Fehler durch Verlust an Mineralsubstanz beim Verbrennen des Bromids. Dieser Verlust rührt her durch Verflüchtigung der Metallbromide, die sich beim Verbrennen bilden. Die Hübenersche Methode gibt in der Regel zu hohe Werte; ihre letzte Modifikation, nach der das Bromid mit 1 Teil Alkohol und 1 Teil Tetrachlorkohlenstoff gewaschen wurde, wurde nicht verwandt, da die untersuchten Kautschuks keine Substitute noch Teer enthielten. Die Bromide wurden gereinigt, indem man sie nach dem Trocknen bei 60° C über Nacht in 30 ccm Schwefelkohlenstoff quellen ließ und dann nach der Buddeschen Vorschrift mit 50 ccm Petroläther fällte. Der Schwefelkohlenstoff löst nur teilweise das im Wasser nach Hübener gebildete Bromid des Rohkautschuks. Die Farbe dieses Bromids schwankt von licht- bis dunkelgelb, während das nach Budde gebildete Bromid vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff ist und eine rein weiße Farbe zeigt. Es zeigt dies, daß nach Hübener ein höheres Bromid gebildet wird. Gute Resultate erhält man nun durch folgende modifizierte Buddesche Methode. Die Probe wird zermahlen, bis sie durch Zwanzigmaschensieb geht, dann mit Azeton extrahiert und der Rückstand in einer reduzierenden Atmosphäre getrocknet. Man soll den Rückstand nicht lange an der Luft stehen lassen, da der Kautschuk in fein verteiltem Zustand sich leicht oxydiert und man dann zu niedrige Resultate erhält. Die etwa 0,1 g Kautschuk entsprechende Menge des Rückstandes wird mit 20 ccm Toluol in ein 300 ccm Becherglas gebracht, mit einem Uhrglas bedeckt und sorgfältig drei Stunden lang gekocht. Die Hauptmenge des Toluols wird dann auf dem Wasserbade abgedampft, dann fügt man 50 ccm CCl_4 zu, kühlt ab und versetzt dann mit 50 ccm Buddescher Mischung (16 g oder 6 ccm Br_2 + 1 g J_2 in 1000 ccm CCl_4). Man bedeckt das Becherglas und läßt dann unter öfterem Schütteln 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann fügt man 50 ccm absoluten Alkohol hinzu, rührt gut um und läßt den Niederschlag über Nacht absitzen, dekantiert die Lösung dann durch ein chlorfreies quantitatives Filter und wäscht den Rückstand zuerst mit einer Mischung von 2 Teilen Tetrachlorkohlenstoff und ein Teil absolutem Alkohol und sodann mit absolutem Alkohol allein, endlich mit kochendem Wasser, bis der Rückstand vollkommen

frei von Bromid ist. Man bringt den Rückstand dann auf das Filter, wäscht mit wenig Alkohol und trocknet an der Luft, dann nimmt man den Rückstand vom Filter, pulvert ihn, bringt das Filtrierpapier in einen Porzellantiegel mit etwas Natriumkarbonat und Kaliumnitrat und verbrennt bei niedriger Temperatur. Dann gibt man den gepulverten Rückstand mit 15 g der Schmelzmischung hinzu, mischt gut durcheinander, bedeckt mit etwas Schmelzmischung und erwärmt langsam bis zum Schmelzen und hält dann 10 Minuten lang im geschmolzenen Zustand. Nach dem Abkühlen nimmt man den Rückstand mit heißem Wasser auf, filtriert und wäscht mit heißem Wasser, bis man etwa 400 ccm Lösung erhält, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und kocht einige Minuten zur Vertreibung der Kohlensäure. Nach dem Abkühlen gibt man 20 ccm n/5-$AgNO_3$-Lösung zu, und titriert den Ueberschuss des Silbers mit n/5-KSCN zurück, unter Verwendung von 3 ccm Eisenalaun als Indikator. Die Menge Brom im Tetrabromid wird aus der verbrauchten $AgNO_3$-Menge berechnet und die Kautschukmenge aus dem Faktor $C_{10}H_{16} : Br_4 = 0,425$. Für den Schwefel im Bromid wird keine Korrektur genommen.

Die Extraktion mit Azeton soll die Harze und vegetabilischen Oele, welche unlösliche Bromide bilden können, entfernen. In Azeton unlösliche Substitute beeinflussen die Bestimmung nicht merklich, da sie nicht unlösliche Bromide bilden. Diese von Budde gemachte Beobachtung konnte Vortragender stets bestätigt finden. Teer wird zum Teil durch Azeton, zum Teil durch den Tetrachlorkohlenstoff gelöst, so daß nur der unlösliche Teil die Bestimmung beeinflußen könnte Wie die Erfahrungen aber zeigen, bildet der in Azeton unlösliche Teil nicht unlösliche Bromide. Man könnte noch mehr Teer durch Chloroform extrahieren, doch würde hierdurch in einem gut vulkanisierten Produkt auch etwas Kautschuk extrahiert werden. Die Behandlung mit Toluol bewirkt ein Weichwerden des Kautschuks und folgende bessere Bromierung. Nur ein Teil des Kautschuks geht in Lösung, die Menge hängt vom Vulkanisationsgrad ab. Die Hauptmenge des Toluols wird abgedampft, um eine Bildung von zuviel Brombenzol zu vermeiden. Ein höhersiedendes Lösungsmittel könnte wahrscheinlich mit Vorteil verwendet werden, aber wenn der Siedepunkt zu hoch ist, dann wird etwas Kautschuk dabei zerstört. Durch das Waschen mit heißem Wasser soll das Bromid von anorganischen Bromiden befreit werden. Es kann hierbei möglicherweise eine geringe Zersetzung des Kautschukbromids auftreten, doch ist der hierdurch bedingte Fehler nur sehr klein. Die Verhältnisse sind nicht die gleichen, wie bei der Hübenerschen Methode der Bromierung in heißem Wasser, da kein Bromüberschuß vorhanden ist und nicht mehr Brom absorbiert werden kann. Die Zersetzung des Bromids mit Salpetersäure wurde verlassen, weil man unbestimmte Verluste an Brom hierbei bekommt, die Resultate fallen zu niedrig aus. Es wurde dann die empfohlene Schmelzmischung versucht und die damit erzielten Resultate waren befriedigend. Spence und Gallety haben eine Brombestimmung im Bromid des Rohkautschuks angegeben, und kommen zu dem Schluß, daß an Stelle der Schmelzmischung von Na_2CO_3 und KNO_3 man mit Natriumkarbonat allein genügend genaue Resultate für Handelszwecke erhält. Will man den Schwefel in Bromid bestimmen, dann ist man durch die Unlöslichkeit des schwefelhaltigen Bromids in allen üblichen Lösungsmitteln gezwungen, den Schwefel durch Differenz zu bestimmen, was weder genau noch immer einfach ist. Man kann für eine Klasse von Kautschukwaren einen bestimmten Faktor annehmen, doch ist derselbe nicht für alle Arten anwendbar. Versuche, den Schwefel im Bromid durch eine Korrektion zu bestimmen, waren bisher nicht von Erfolg begleitet. In einem reinen Kautschuk, der sich leicht bei niedriger Temperatur löst, kann der Schwefel im mineralischen Anteil bestimmt werden und aus den übrigen Schwefelbestimmungen dann der Schwefel im Kautschuk annähernd berechnet werden. Wenn jedoch der Kautschuk zum Teil in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, dann ist dies nicht möglich und die Bromide derartiger Kautschuke zeigen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie der Kautschuk selbst. Diese Unlöslichkeit ist ein Charakteristikum hochsulfurierter Kautschuke.

Von reinen vulkanisierten Para-Verbindungen wurden die Bromide hergestellt und mit kaltem Chloroform ein oder zwei Tage stehen gelassen, um Lösung herbeizuführen. Die Lösung wurde filtriert, mit etwas Chloroform gewaschen und sodann absoluter Alkohol zugefügt, um das gelöste Bromid zu fällen. Das Filtrat wurde dann im Vakuum eingedampft, ohne zu erwärmen, um die geringe Bromidmenge, die nicht ausfällt, zu erhalten. In dem Rückstand wird der Schwefel durch Schmelzen mit Na_2O_2 und K_2CO_3 bestimmt und das Brom durch Schmelzen nach der oben angegebenen Methode. Schwefel und Brom im ungelösten Bromid wurden nach dem gleichen Verfahren bestimmt und aus dem aus dem ungelösten Teil bestimmten Bromgehalt ein Verhältnis Schwefel zu Kautschuk berechnet. Die Summe von Schwefel und Brom in diesen beiden Teilen muß der Gesamtsumme von Schwefel und Brom in dem mit Azeton extrahierten bromiertem Kautschuk gleich sein, wenn keine Zersetzung stattgefunden hat. Die Lösung des Bromids in kaltem Chloroform wurde gewählt, weil Versuche der Extraktion mit heißem Chloroform oder heißem Schwefelkohlenstoff eine Zersetzung des Bromids zeigten. Dies sollte durch die niedrige Temperatur verhindert werden. Dennoch wurde in allen Fällen viel weniger Brom gefunden als im unbehandelten Bromid. In der Regel trat auch ein geringer Schwefelverlust auf, jedoch nicht genug, um wie Caspari annimmt, auf den Bromverlust durch Bildung von S_2Br_2 zurückführbar zu sein. Vielmehr muß unter den Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde, das Brom als Brom oder Bromwasserstoff-Säure weggegangen sein. Der Vortragende wird sich mit der Bestimmung des Schwefels in dem Bromid noch näher beschäftigen. In Tabellen gibt nun der Vortragende eine Anzahl von Resultaten nach seinem Verfahren wieder.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens: Untersuchung über die Natur und die Eigenschaften des Hevea Latex.

Es wurden Untersuchungen von Latex, die mit Konservierungsmitteln versetzt waren, gemacht. V. Henry hat früher einige Untersuchungen über konservierten Latex veröffentlicht, aber die Konservierungsmethode nicht angegeben; es wurde nur angegeben, daß der Latex eine schwach alkalische Reaktion zeige. Der frisch aus dem Baume fließende Latex zeigt nun gegen neutrales Lakmuspapier zwar eine schwach alkalische Reaktion, aber diese Reaktion ist nicht unveränderlich, es kann der Latex zuweilen neutral und sogar schwach sauer reagieren. Als Indikator zur Bestimmung der Azidität des Latex bei der Titration mit n/100 Alkalilösung kann Phenolphtalein benutzt werden. Zur Konservierung des Latex, der für den Transport nach Europa bestimmt ist, wird sehr häufig Formalin verwendet, die erforderliche Menge ist nicht unbeträchtlich, sie beträgt etwa 2—3% des Latexvolumens. Die Konservierung eines derartigen Latex ist auch mehr eine scheinbare als wirkliche. Die mikroskopische Untersuchung des mit Formalin behandelten Latex zeigt, daß derselbe eine Koagulation erleidet, die Hauptmenge besteht aus Aggregaten, die zum Teil zwar sehr klein, zum Teil aber größer sind, und die Menge der freien in normaler Brownschen Bewegung sich befindenden Teilchen ist relativ gering. Derartiger Latex zeigt beim Stehen und nach der Verdünnung mit Wasser immer eine Rahmschicht, welche aus größeren Aggregaten besteht; je größer diese Aggregate, desto rascher rahmt der Latex. Enthalt der mit Formalin behandelte Latex nur wenig freie Teilchen, so kann der Kautschuk duch einfache Filtration durch ein gewöhnliches Filtrierpapier abgeschieden werden. Das Filtrat ist fast klar und auf der Oberfläche des Papiers bildet sich eine Schicht des Koagulums, welches rasch zu einem hellgelben durchsichtigen Kuchen trocknet. Proteinbestimmung in diesem Koagulum ergab 3,06%, ungefähr die Menge, die gewöhnlich in getrocknetem gewaschenen Kautschuk gefunden wird, der in üblicher Weise mit Säure koaguliert wurde. Dies ist wichtig, weil es zeigt, daß die Bildung dieser Aggregate sich von der gewöhnlichen Koagulation nicht unterscheidet, ausser durch die geringere Geschwindigkeit der Koagulation. Zum Transport bestimmter Latex wird besser konserviert durch Zusatz von Ammoniak, und zwar genügen 2% von 0,88 Ammoniak, falls der Latex früh gesammelt und frisch in Flaschen gefüllt wird. Derartiger Latex bildet beim Stehen keine Aggregate, wie sie bei mit Formalin behandelter Latex auftreten. Beobachtungen zeigten, daß mit Ammoniak konservierter Latex zum Teil die Neigung zeigt, einige freie Teilchen zusammenzuballen, doch ist dies ganz verschieden von der Bildung der Aggregate bei mit Formalin behandeltem Latex und ist wahrscheinlich auf die Wirkung des Ammoniaks auf das Protein zurückzuführen. In mit Ammoniak behandeltem Latex fließen die Körnchen ineinander wie bei dicken Oeltropfen, es kann daher eine Anzahl von größeren Körnchen auftreten, die in normalem Latex nicht vorhanden sind. Bei Hevealatex tritt dies sehr selten auf, aber das Ineinanderfließen von 2 oder mehr Körnchen tritt beim Latex von Ficus Elastica oder von Castilloa Elastica auf. Diese Latexarten sind nicht wie Hevea Latex durch Säuren koagulierbar. Rambond Latex (Ficus Elastica) besteht aus einer kalkigen weißen Flüssigkeit und enthält 40% und mehr Kautschuk. Analyse des Latex und des Kautschuks zeigt einen relativ hohen Harzgehalt und niedrigen Proteingehalt. Der Latex koaguliert nicht mit Säuren und Alkalien oder Salzen, aber leicht mit Alkohol, Aether und Azeton. Castilloa Latex verhält sich ähnlich. Mit Formalin behandelter Hevea Latex verhält sich anders als frischer Latex. Ammoniak zieht weniger Nachteile nach sich, obwohl auch die Gegenwart von Ammoniak die normalen Reaktionen des Latex beeinflußt. Es ist daher nötig, Ammoniak wieder zu entfernen und dies kann leicht bewirkt werden durch zwei oder dreitägiges Dialysieren unter häufigem Wechsel des Wassers Frisch dialysiert reagiert der Latex dann normal, er ist neutral oder schwach alkalisch gegen Lackmus. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die in der Regel vorhandenen Kristalloide keine Rolle bei der Koagulation des Latex spielen, da der Latex nach deren Entfernung durch Dialyse sich normal verhält. Der Latex hält sich aber im europäischem Klima nicht, es beginnen sich Aggregate zu bilden und nach einigen Tagen hat sich das Verhalten des Latex so verändert, daß er auf Zusatz von Säure nicht mehr koaguliert, sondern nurmehr rahmt. Eine mikroskopische Prüfung zeigt die Anwesenheit zahlreicher kleiner Aggregate, die sich während des Stehens des Latex gebildet haben, während der frisch hergestellte Latex frei von ihnen ist. Unter gleichen Bedingungen wird ein im tropischen Klima stehen gelassener Latex zum Teil koaguliert, infolge der durch bakterielle und fermentative Aenderungen gebildeten Azidität, die von Sauerstoffabsorption begleitet ist. Der Vortr. bespricht dann die mikroskopischen Aenderungen, die im Hevea-Latex auf Zusatz von Säure auftreten. Die Brownsche Bewegung läßt sich durch Zusatz von etwas Säure oder Salz zum Stillstand bringen. Es werden nun die Resultate einiger Versuche angegeben. In einer Versuchsreihe zeigte sich, das Latex, der 15% feste Substanz enthielt, auf Zusatz von 0,15% Essigsäure in 10 Minuten vollständig koaguliert, auf Zusatz von 0,2% Essigsäure bereits nach 5 Minuten, während 0,1% für die Koagulation nicht ausreicht. Die verwendete

Säure war 5%ig. Wird derselbe Latex vor dem Zusatz der Essigsäure mit seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so daß er also nur 7½% feste Substanz enthält, dann ist die doppelte Menge Essigsäure notwendig, um Koagulation herbeizuführen. Diese Beobachtungen stimmen nicht überein mit der Angabe von Parkin, daß die zur Koagulation erforderliche Säuremenge unabhängig von der Verdünnung des Latex ist. Parkin verwendete bei seinen Versuchen viel mehr Säure als für die Koagulation notwendig ist, daher konnte er zu dem Latex noch große Mengen Wasser zufügen, und doch ohne Steigerung der Säuremenge noch Koagulation erhalten. Ein Teil des Latex mit 15% fester Substanz wurde drei Minuten lang gekocht und dann abgekühlt. Eine sichtbare Aenderung schien nicht eingetreten zu sein; aber auf Zusatz von 0,15% der 5%igen Essigsäurelösung zeigte sich selbst nach halbstündigem Stehen keine Wirkung bei gekochten Latex. Erwärmte man in Gegenwart der Säure nochmals, dann trat sehr rasch Koagulation auf. Die geringste Menge der zur Koagulation erforderlichen Säuremenge schwankt etwas, selbst wenn der Gehalt an fester Substanz im Latex gleichbleibt. Die Resultate werden beeinflußt von der Frische des Latex und von der Stärke der Säurelösung wie von der Menge der Säure. Erwärmt man den Latex nach Zusatz der Säure, so wird die Koagulation beschleunigt. Erwärmen auf 100° C führt zur vollständigen Koagulation mit weniger als der Hälfte der in der Kälte erforderlichen Säuremenge. Führt man die Versuche statt mit Ammoniak konserviertem Latex mit Latex aus, der mit Formalin behandelt war, aber säurefrei dyalisiert wurde, dann tritt erst nach langem Stehen eine Wirkung auf. Der Kautschuk scheidet sich als in einem klaren Serum schwimmende Masse ab, beim Schütteln verteilt sich diese Masse in der Flüssigkeit und steigt beim Stehenlassen an die Oberfläche. Die geringste Säuremenge zur Erzeugung einer klaren Flüssigkeit und vollständigen Abscheidung der Kautschukschicht beträgt 0,05 - 0,1% für Latex, der 7% feste Substanz enthält. Weitere Versuche zeigen, daß wenn der Latex verdünnt wird, mit steigender Verdünnung die Wirkung der Säure geringer wird. Die zur Koagulation benötigte Säuremenge ist geringer bei Mineralsäure als bei Essigsäure. Die maximalste Säuremenge, die Koagulation bewirkt, ist bei Essigsäure größer als bei Salzsäure und noch größer als bei Schwefelsäure. Der Vortragende bespricht nun die chemische Untersuchung von Hevea Latex; Latex von verschiedenen Quellen wurde zur Untersuchung herangezogen und stets wurde durch Dialyse eine teilweise Trennung der Bestandteile herbeigeführt. Das Dialysat enthält die Kristalloide, nämlich Salze, Zucker und andere Kohlehydrate, organische Säuren und Stickstoffverbindungen von relativ niedrigem Molekulargewicht, während die Kolloide, wie die komplexen Eiweißverbindungen, die Harze und der Kautschuk selbst hinter dem Dyalisiergefäß bleiben. Das Dialysat ist bei dem konservierten Latex schwach gefärbt, während es bei frischem Latex farblos ist. Ueber die Zusammensetzung des Latex geben folgende Analysen Aufschluß:

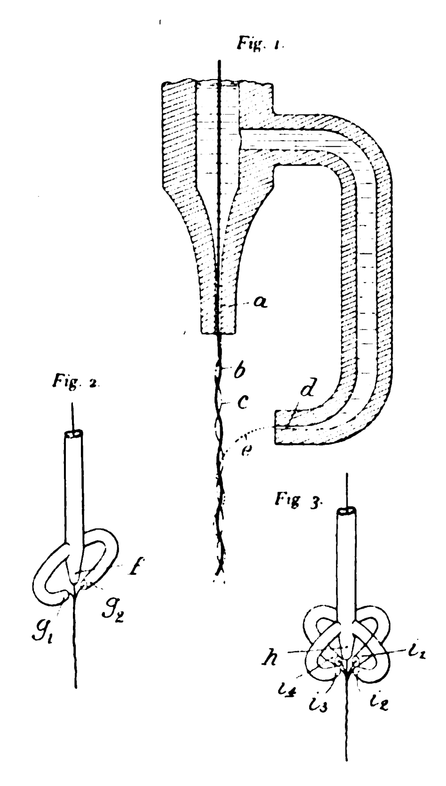
	A.	B.	C.
Gesamte feste Stoffe im ursprünglichen Latex	23,0	22,0	25,8
„ „ „ „ Dialysat	2,61	1,65	1,52
Zucker nach der Inversion	0,24	0,19	0,15
Stickstoff (diffusibel)	0,048	0,054	0,043
„ als Protein berechnet	0,30	0,34	0,27
Schwefelsäure (SO_3)	0,08	0,009	0,008
Phosphorsäure als P_2O_5	0,13	0,09	0,06
Kalk	0,013	0,014	0,004
Magnesia	0,02	0,019	0,008
Kali	0,19	0,17	0,14
Asche der gesamten festen Stoffe	0,41	0,29	0,24

Der durch Verdampfung des Dialysats erhaltene Rückstand ist weich. Der dialysierte Latex nimmt an Volumen zu und bei dem mit Formalin konvervierten Latex war bei dem 2- oder 3wöchentlichen Prozeß ein Teil ausgerahmt und zum Teil an der Oberfläche getrocknet. Der ausgerahmte Teil bestand aus Körnchenaggregaten.

Patent-Bericht.

Künstliche Gespinstfasern (Patentklasse 29a und b).

D. R.-Patent 252059 vom 28. IV. 1911, Zusatz z, D. R.-P 234927 vom 10 X 1908. Bernard Loewe in Paris. Verfahren und Spinnröhrchen zum Spinnen von künstlicher Seide und zum Ueberziehen von natürlicher Seide und Textil fasern überhaupt, bei welchem der Faden in die Luft austritt. Der natürliche Seidenfaden oder auch jeder andere Textilfaden, dessen Ueberzug nach dem in dem Hauptpatent und den Zusatzpatenten 235602 und 238160 (vergl. Kunststoffe, I. Jahrgang, S. 277 u. 397) beschriebenen Verfahren hergestellt wird, imprägniert sich mit der Zellulose- oder sonstigen zum Ueberziehen verwendeten Lösung und reißt außerdem beim Austritt aus dem Spinnröhrchen eine gewisse Menge Lösung in Form eines Fadens mit sich, welcher später von dem Faden aus Naturseide durch geeignete Bäder getrennt werden kann. Man erhält so durch die Drehbewegung, der der Faden bei seinem Austritt aus dem Spinnröhrchen unterworfen wird, einen künstlichen Grègefaden, aus zwei oder mehr zusammengedrehten Fäden, einer besteht aus den natürlichen Seiden-Grègefäden oder den überzogenen Kokonfäden und der oder die anderen Fäden aus den künstlichen Seidenfäden, welche dieser Faden mit sich gerissen hat. Verwendet man nach der vorliegenden Erfindung Spinnröhrchen mit mehreren Löchern, von denen das eine, und zwar das in der Mitte befindliche, für den Austritt des überzogenen Fadens, und des mit diesem Faden mitgerissenen Kunstseidefadens dient und lässt die anderen, in Ableitungen angeordneten Löcher zum Austritt der Kunstseidefäden dienen, so erhält man einen künstlichen Grègefaden mit mehreren Fäden, in dem die aus dem Spinnröhrchen heraustretenden Fäden aus künstlicher Seide durch Ankleben oder durch Vereinigung bei ihrem Austritt aus der Düse auf dem überzogenen Faden zusammenkleben, auf welchem sie sich aufrollen. Sie können dann von ihm mit Hilfe geeigneter Bäder getrennt werden, indem sie um ihn gerollt bleiben. Die in dieser Weise erhaltenen künstlichen Fäden sind von großer Regelmäßigkeit und großer Zähigkeit, wobei sie den der Naturseide eigenen schwachen Durchmesser bewahren. Ihre Güte und ihr Aussehen entspricht den schönsten Naturseiden. Man erhält also einen Grègefaden, der alle Eigenschaften der Naturseide aufweist. — Die Zeichnung stellt in Ausführungsbeispielen verschiedene Ausführungsformen von Spinnröhrchen dar, die zur Ausführung des Verfahrens nach der Erfindung dienen. Fig. 1 ist eine vergrößerte und teilweise geschnittene Ansicht eines Spinnröhrchens zum Ueberziehen (Brillantieren) und Spinnen, das mit einer einzigen Ableitung versehen ist. Die Figuren 2 und 3 sind schaubildliche Ansichten von Spinnröhrchen in natürlicher Größe, welche zwei oder vier Anleitungen zur Bildung der Fäden von Kunstseide besitzen. Wie die Fig. 1 schematisch zeigt, tritt aus der Oeffnung des Hauptröhrchens a einerseits der natürliche Seidenfaden aus (ganz ausgezogen gezeichnet), der bei seinem Durchgang in dem Spinnröhrchen überzogen (brillantiert) ist und andererseits der Kunstseidenfaden c (strichpunktiert dargestellt), der von diesem Faden mitgerissen wird und sich um ihn herumrollt. Aus dem zweiten Nebenröhrchen d tritt der Kunstseidefaden e (punktiert dargestellt) aus, der sich auf den Fäden c und b aufrollt, auf welchem er festklebt, derart, daß ein künstlicher Grègefaden mit drei Fäden gebildet wird, welche nachher mittels geeigneter Bäder, wie oben beschrieben, getrennt werden können. Das in Fig. 2 schaubildlich gezeichnete Spinnröhrchen ist mit einem Hauptaustritt f und und zwei Nebenaustritten g^1 und g^2 versehen. Es gestattet einen aus vier Teilen bestehenden Faden zu erhalten und zwar einen Faden aus brillantierter Naturseide und drei Kunstseidefäden. Bei der in Fig. 3 dargestellten Vorrichtung besitzt das Spinnröhrchen eine Hauptöffnung h und vier Ableitungen i^1, i^2, i^3, i^4, man erhält also einen Faden aus überzogener (brillantierter) Naturseide und fünf künstliche Seidenfäden. Bei den verschiedenen Vorrichtungen gestattet der Zug, welcher auf den Naturseidefaden ausgeübt werden kann, in Verbindung mit dem auf die plastische Lösung der Kunstseide vor dem Spinnröhrchen ausgeübten Druck mit einer verhältnismäßig großen Geschwindigkeit zu spinnen. S.

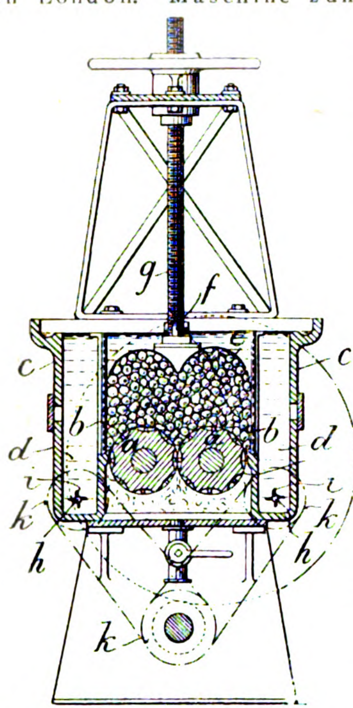


D. R.-Patent 252,661 vom 6. VIII. 1911, Zus. z. D. R.-Patent 245575 vom 10. I. 1911. Dr. Wilhelm Traube in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Zelluloselösungen. Man kann Zelluloselösungen darstellen, indem man Zellulose mit wäßrigen Auflösungen der Alkylendiamine, z. B. Aethylendiamin, zusammenbringt, die ihrerseits mit Kupferhydroxyd gesättigt sind. Die Zellulose löst sich in solchen Lösungen ähnlich wie in Schweizerscher Flüssigkeit. Es wurde nun gefunden, daß die Auflösung der Zellulose in der Alkylendiaminlösung besser erfolgt, wenn der letzteren noch einige Prozente Ammoniak zugesetzt werden, die als solche an und für sich noch nicht imstande sind, bei Gegenwart von Kupferhydroxyd Zellulose in nennenswertem Betrag aufzulösen. Das Ammoniak kann gegebenenfalls durch Erwärmen der Flüssigkeit, im Vakuum oder bei gewöhnlichem Luftdruck, oder durch Durchblasen von Luft wieder entfernt werden. — Beispiel. Zu einer Lösung, die 4—6 Prozent Aethylendiamin und etwa 3 Prozent Ammoniak enthält, wird Kupferhydroxyd bis zur Sättigung gefügt und in die Lösung 5—6 Teile Zellulose eingetragen. Letztere löst sich bei genü-

gendem Durcharbeiten der Mischung klar auf. Statt das Kupferhydroxyd vor der Zellulose in die Lösung einzutragen, kann man auch so verfahren, daß man zuerst die Zellulose und dann das Kupferoxyd hinzusetzt S.

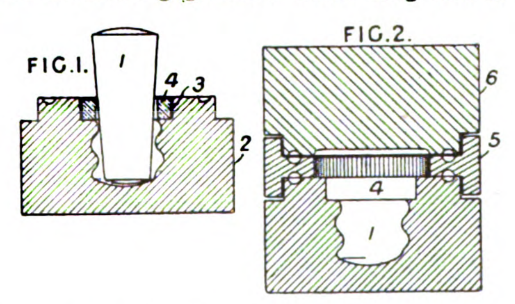
Plastische Massen (Zelluloid, Kautschuk, Guttapercha). (Patentklasse 39a und b.)

D. R.-Patent Nr. 253854 vom 13. XI. 1910. The Crude Rubber Washing Co, Ltd. und Morland Micholl Dessau in London. Maschine zum Waschen von Kautschuk, Guttapercha, Balata und ähnlichen Stoffen. Das Walzenpaar a ist in bekannter Weise zwischen Siebwänden b in einem mit einer Ueberlaufkammer d an jeder Seite versehenen Trog c untergebracht. In den Trog strömt das Waschwasser unter ein bei f an einer lotrecht verstellbaren Schraube g aufgehängtes Druckstück e hinein und gelangt durch die Siebe b in die Kammern d. In jeder der Ueberlaufkammern d ist parallel zu den Walzenachsen nahe dem Boden des Troges zwischen den Siebwänden b und den Außenwänden des Troges c eine Spindel h angebracht. Jede der Spindeln trägt eine Anzahl radial oder geneigt angeordneter Schaufeln i, die derart angeordnet oder ausgebildet sind, daß die Waschflüssigkeit den in ihr enthaltenen Stoffen in schneller Strömung dem Waschbottich entzogen und über einen im oberen Teil der Kammern d vorgesehenen Ueberfall abgeführt wird. Die Spindeln können in beliebiger Weise, z. B. durch Kettenübertragung k, angetrieben werden. H.



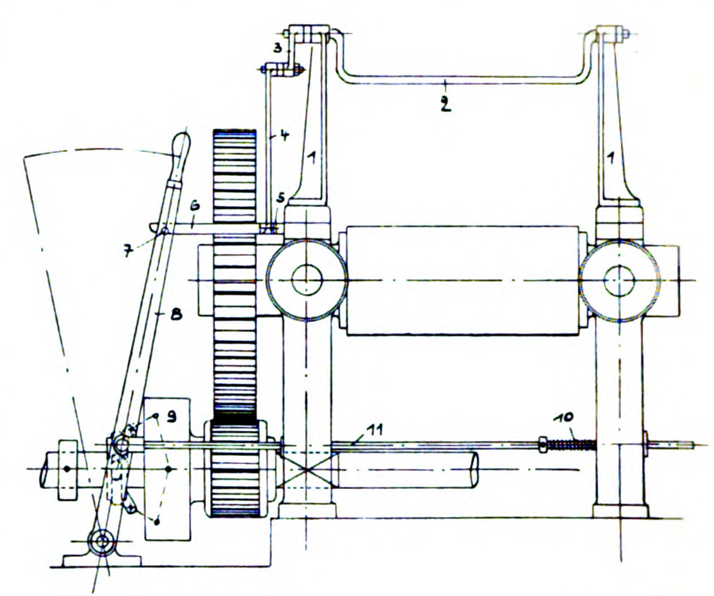
Schweizerisches Patent Nr. 55410. Hans Günthner in Augsburg. Verfahren zum Umhüllen von Metallstäben mit Zelluloid. Die zu umhüllenden Stäbe werden in passenden Abständen zwischen zwei Zelluloidplatten angeordnet und die Zwischenräume zwischen den Stäben mit Zelluloid ausgefüllt, worauf das Ganze gepreßt und zwischen den Stäben zerschnittten wird. H.

Britisches Patent Nr. 7985 v. J. 1911. John Nightingale in Charlton (Kent). Verfahren zur Herstellung von Flaschenstopfen aus Kautschuk. Der Stopfen wird aus einem konischen Stück Kautschukmasse 1 und einem Ring 4 aus Masse anderer Zusammensetzung gebildet. Dieser Ring wird in eine Aussparung 3 der Form 2 eingelegt, hierauf das Stück 1 eingeführt, ein Mittelring 5 für den Kopfrand des Stopfens und der obere Formteil 6 aufgesetzt, worauf die ganze Form gepreßt und geheizt wird. Nach der Vulkanisation öffnet man die Form und schraubt den Stopfen heraus. Die Teile 1 und 4 sind dann fest miteinander verbunden, und besitzt der Stopfen unter der Kopfplatte einen gut abdichtenden Ring. H.



Britisches Patent Nr. 16929 v. J. 1911. Marc Wilmot Fink in Middle Brighton (Australien) und Adolf Kobiolke in Beenak (Australien). Verfahren zur Herstellung von Gegenständen aus Kautschuk. Leder, Kanevas oder ein anderes Gewebe werden in einer Vakuumkammer von Luft befreit. Hierauf wird Kautschuklösung in diese Kammer eingelassen und unter Druck gesetzt, so daß die Hohlräume in den Stoffen mit Kautschuk angefüllt werden. Das so behandelte Material wird nunmehr geformt, eventuell in einer Form, nochmals evakuiert und im Vakuum bei einer Temperatur von 120—160° C. vulkanisiert. Das Leder wird zweckmäßig vor der Behandlung aufgerauht. Es kann auch ebenso wie die anderen Stoffe zerkleinert und mit einem Teil Kautschuklösung auf zwei Teile Leder im Vakuum gemischt, geformt und vulkanisiert werden. H.

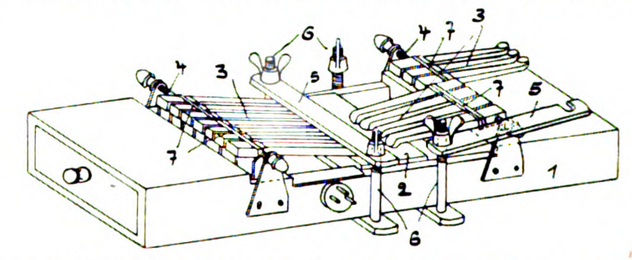
Britisches Patent Nr. 19411 v. J. 1911. William Murphy in Manchester. Ausrückvorrichtung für Kauschukmischwalzen oder ähnliche Walzwerke. Auf dem Walzengestell sind oberhalb der Walzen Böcke 1 angeordnet, in denen ein Bügel 2 gelagert ist. An diesem ist eine Kurbel 3 befestigt, welche durch Stange 4 mit einem Hebel 5 verbunden ist, dessen Arm 6 eine Aussparung besitzt zur Aufnahme eines Stiftes 7 am Hebel 8 der Antriebskupplung 9. Rückt man die Kupplung durch des Hebel 8 in die dargestellte Lage ein, dann wird der Hebel durch den Arm 6 in dieser Stellung gehalten. Dreht der Arbeiter indessen an dem Bügel 2, was im Notfalle mit dem Kopf ausgeführt werden kann, dann kommen Arm 6 und Hebel 8 außer Eingriff und der Hebel wird durch Feder 10 auf einer mit ihm verbundenen Stange 11 nach links in die strichpunktiert angedeutete Stellung gebracht und damit die Kupplung 9 ausgerückt. H.



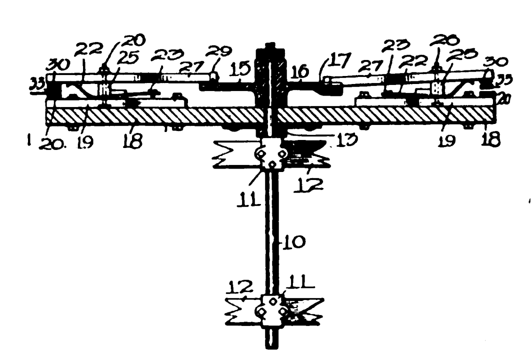
Britisches Patent Nr. 20119 v. J. 1911. Jaques Edwin Brandenberger in Thaon les Vosges. Verfahren zur Herstellung von Zellulosefilms. Wässerige Zelluloselösung (Viskose) wird in einen Gießtrichter gefüllt, aus dessen Schlitzöffnung die Zellulose in Gestalt eines dünnen Bandes austritt. Dieses wird durch Härte-, Koagulier- und Waschbäder geführt und unmittelbar hieran über geheizte Walzen, gegen welche es durch lose aufliegende, nur durch ihr Gewicht wirkende Druckwalzen gepreßt wird. Nach Passieren dieser Walzen ist der Film völlig trocken und wird auf Rollen aufgewickelt. H.

Britisches Patent Nr. 20920 v. J. 1911. Horace Walter Dover in Northampton. Verfahren zur Herstellung von Zelluloidröhren und ähnlichen Gegenständen. Um ein auf einen Dorn aufgezogenes Zelluloidrohr wird ein Blatt aus Papier oder Textilstoff in mehrfachen Windungen gewickelt unter Verwendung von Zelluloidlösung als Bindemittel zur Vereinigung der einzelnen Lagen miteinander. Hierauf wird ein zweites Zelluloidrohr auf die Einlagen aufgeschrumpft. Die Stoffwicklung kann in verschiedener Weise angeordnet werden, je nach der Art der zu erzielenden Versteifung. Eventuell wird ihr durch Abschleifen oder dergleichen vor dem Aufbringen der Deckschicht eine besondere Gestalt gegeben. H.

Britisches Patent Nr. 25763 v. J. 1911. Neville Ivens Spriggs in Leicester. Vorrichtung zum Ausbessern von Kautschukwaren. Auf einer hölzernen Platte 1 ist eine Heizplatte 2 angeordnet, welche mittels elektrischen Stromes beheizt werden kann. Gegen diese Platte können mehrere Arme 3 gepreßt werden, welche auf zwei Stellen 4 drehbar sind und zum Halten der auszubessernden Gegenstände (es handelt sich vor allem um Gummihandschuhe) dienen. Zum Andrücken der die Finger der Handschuhe tragenden Arme 3 gegen die Heizplatte 2 sind Klemmplatten 5 mit Schrauben 6 vorgesehen. Statt dessen kann für jeden Arm eine besondere Preßschraube angebracht werden. Die Arme 3 sind einzeln drehbar, sie können durch elastische Bänder 7 zu Gruppen vereinigt werden. H.



Amerikanisches Patent Nr. 1027419. William J. Hines in Leominster (Massachusetts). Vorrichtung zum Bearbeiten von Kämmen und ähnlichen Gegenständen. Bei der Herstellung von Kämmen und ähnlichen Gegenständen zum Haarschmuck aus Zelluloid, Horn, Schildpatt und anderen Stoffen ist es



häufig nötig, die Werkstücke in Klemmen einzuspannen und sie eine Zeit lang zu pressen. Dies ist beispielsweise beim Biegen, Zusammenkleben und Aufbringen von Verzierungen der Fall. Um diese Arbeit zu erleichtern, ist auf einer Drehscheibe 18 eine Anzahl von Klemmen radial angeordnet, welche aus festen Platten 19 und beweglichen Hebeln 27 bestehen, die durch Federn 22 angehoben werden. Das Werkstück wird zwischen den Backen 20 und 33 gehalten, die an einem Ende der Platten 19 und Hebel 27 befestigt sind. Am entgegengesetzten Ende tragen die Hebel 27 Rollen 29, welche beim Drehen der Scheibe 18 auf einer feststehenden Platte 15 laufen. Diese Platte besitzt eine Vertiefung 17, in welche die Rolle eines Hebels 27 hineinlaufen kann, wobei die Feder 22 die betreffende Klemme öffnet. Nachdem nunmehr ein Werkstück zwischen die Backen 20 und 33 gebracht ist, wird die Klemme geschlossen und die Scheibe 18 um den Abstand zweier aufeinanderfolgender Klemmen gedreht. Die erste Klemme wird demgemäß geschlossen gehalten, während eine weitere Klemme geöffnet und beschickt wird. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis sämtliche Klemmen mit Werkstücken versehen sind und die erste Klemme nach Vollendung einer ganzen Drehung der Scheibe 19 wieder zur Vertiefung 17 gelangt.

H.

Unglücksfälle.

Gesundheitsschädigungen durch Amylazetat. (Von Dr. Franz Koelsch, K. Landesgewerbearzt in München.) Gesundheitliche Beeinträchtigungen durch die berufliche Beschäftigung mit Amylazetat ($C_5H_{11}CH_3CO_2$) finden sich in der gewerbehygienischen Literatur mehrfach angegeben. So bemerkt Roth[1]), daß die Dünste des Amyläthers als gesundheitsschädlich erachtet werden müssen; die Erscheinungen dieses sogenannten Amylismus können sich in nervösen Störungen, Kopfschmerz, Zittern u. a. äußern, dazu Brennen in den Augen, in der Magengegend und Störungen der Verdauung, quälender Husten u. a. Der K. Gewerberat von Mittelfranken berichtet[2]), daß die beim Zaponieren entstehenden Dünste zwar keinen unangenehmen Geruch besitzen, bei längeren Einatmen jedoch gesundheitsschädlich wirken; es wurde daher Umfassung der Gefäße und mechanische Absaugung der Dämpfe beantragt. In ganz ähnlicher Weise sprach sich (1907) auch der Vorstand der städtischen Untersuchungsanstalt Nürnberg aus, ohne indessen weitere Belege über einschlägige konkrete Beobachtungen beizubringen. — Auch die offizielle „Giftliste“[3]) führt den Körper auf und erwähnt als Vergiftungserscheinungen: Nervöse Erscheinungen, Kopfschmerz, Kopfdruck, Schwindelanfälle, Uebelkeit, Benommenheit, Magenstörungen, Herzklopfen. Andererseits findet sich in einigen toxikologischen Handbüchern (so z. B. bei Kobert) der Körper überhaupt nicht verzeichnet. Auch eingehendere experimentelle Untersuchungen liegen unseres Wissens bisher nicht vor, insbesondere ist über die Folgen einer fortgesetzten Arbeit mit Amylazetat, also über eine eventuelle chronische Vergiftung, in der zugänglichen Literatur nirgends eine Angabe zu finden. Es erschien daher zweckmäßig, nach dieser Richtung genauere Untersuchungen selbst vorzunehmen, um so mehr, als Verfasser gelegentlich seiner dienstlichen Revisionen die (allerdings nur flüchtige) Amylazetateinatmung selbst als unangenehm reizend empfand, andererseits auf Befragen einige Klagen seitens der Beschäftigten mitgeteilt erhielt.

Die nachstehenden Ergebnisse stützen sich einerseits auf eine Sammelforschung, die im Laufe des Jahres 1910 auf Veranlassung des Verfassers seitens der K. Gewerberäte in Bayern vorgenommen, ferner auf eigene ärztliche und experimentelle Untersuchungen.

Das Amylazetat hat in gewissen Industriezweigen neuerdings eine ziemlich ausgiebige Verwendung erfahren, die zunächst eine vermehrte Produktion dieses Körpers zur Folge hatte. Die technische Verwendung erfolgt zwar weniger in natura, vielmehr der Hauptsache nach in Gestalt der Zelluloidlacke. Wir haben darunter eine Lösung von gekampfertem Pyroxylin oder von Zelluloid in verschiedenen Mischungsverhältnissen von Azeton, Amylazetat, Aether, Alkohol u. ä. zu verstehen, wie sie unter den Fabriknamen Brassoline, Kristalline, Zaponlack, Viktorialack, Galvanolack (letzterer mit Metallpulver gemischt) in den Handel kommen. Diese Lacke bilden nach Verdunsten des Lösungsmittels ein hartes, jedoch feines und durchsichtiges Zelluloidhäutchen, das besonders die damit überzogenen Metalle vor der Oxydation (Anlaufen) schützt, dabei den polierten Metallen Hochglanz verleiht. Wir finden sie daher verwendet in Metallwarenfabriken, Aetz- und Vernickelungsanstalten, bei der Herstellung von Uhren, optisch-feinmechanischen, photographischen Apparaten, kunstgewerblichen Gegenständen, bei Gürtlern und Zinngießern und dgl., in der Metallpapierindustrie; ähnliche Lacke (Lösung von Zellodiumwolle oder Zelluloid in Amylazetat) werden verwendet in Buchbindereien und Pappwarenfabriken zum Ueberziehen von Leder, Kaliko, Pappwaren u. dgl., von Bleistiften und Federhaltern, Holzrahmen und Bijouteriewaren usw. in den entsprechenden Fabriken. Eine weitere Verwendungsart finden die Lösungen von Zelluloid oder Zelluloidin in Amylazetat oder Azeton als Bindemittel, so bei der Herstellung von Metallfadenlampen zum Binden des Metallpulvers, in Zelluloidwarenfabriken, Bürstenbindereien, Akkumulatorenfabriken usw. als Klebemittel für die Zelluloidgegenstände, wie Kämme, Bürsten, Akkumulatorenkästen u. dgl. Einer anderen, eigenartigen Verwendungsweise begegnen wir in der Schuhindustrie, wo die Zelluloidlösung als „Kappensteife“ (Lefusin, Keton u. a.) zum Härten der Stoßkappen an den Schuhen benutzt wird. Ebenso verschieden wie die Verwendungsmöglichkeiten sind natürlich auch die Arten der Benutzung und die verbrauchten Mengen. Als Anwendungsarten finden wir das Betupfen und Ueberpinseln, die pneumatische Bestäubung und das Tauchen; selbstverständlich findet bei den beiden letztgenannten Verfahren eine reichlichere Verdunstung des Lösungsmittels statt. Die in den einzelnen Betrieben verbrauchten Mengen schwanken in weiten Grenzen: von einigen Kilo im Jahre bis zu (nach Angaben der betreffenden Betriebe) 500—1000 kg, 2000—5000 l im Jahre. Dementsprechend sind auch die bei der Amylazetatarbeit verbrauchten Arbeitszeiten sehr verschieden, je nach Betriebsart und -Größe. Nach Mitteilungen der K. Gewerberäte waren regelmäßig, bezw. ständig hierbei beschäftigt rund 150 Personen, davon etwa 50 männliche und 100 weibliche. Sonstige Arbeiter waren nur vorübergehend tätig, einigemale täglich oder wöchentlich, für 1 bis 4 Stunden in der Woche usw.

Ueber Gesundheitsstörungen berichten die K. Gewerberäte nachstehende Ermittlungen: In zwei galvanischen Kunstanstalten und in einer Kunstschlosserei klagten in zwei Fällen Arbeiter über Benommenheit im Kopfe, in einem Falle eine Arbeiterin über Schwindelgefühl. Im übrigen scheint der Stoff relativ harmlos zu sein; natürlich ist hierfür besonders die individuelle Widerstandfähigkeit des Arbeiters von Einfluß (Aufsichtsbezirk München). Beim Arbeitsantritt kommen vielfach Kopfschmerzen, Benommenheit, Hustenreiz und Brustbeklemmung. auch Uebelkeit vor; ernstliche Erkrankungen oder Dauerschädigungen werden sonst nicht beobachtet. Die Erscheinungen sind z. T. nur vorübergehend (Oberbayern-Land, Pfalz-Süd, Pfalz-Nord (zwei Fälle), Oberpfalz, Nürnberg). In mehreren Fällen veranlaßten die genannten Beschwerden zum Einstellen der Amylazetatverwendung: Der Zaponlack wurde in einer Federhalterfabrik wegen Belästigung der Arbeiter abgeschafft (Niederbayern) —, machte starke Kopfschmerzen und wurde in Metallwarenfabriken infolgedessen wieder abgeschafft (Unterfranken) —, aus gesundheitlichen und technischen Gründen Verwendung eingestellt (Pfalz-Nord). Eine Arbeiterin bekam heftige Kopfschmerzen und schied freiwillig aus der Arbeit aus (Schwaben). Der günstige Einfluß gut ventilierter Arbeitsräume geht aus den nachstehenden Angaben deutlich hervor: „Eine in einem kleinen Raume beschäftigte Arbeiterin hatte immer über Kopfschmerzen zu klagen, die nach Uebersiedlung in einen größeren Raum aufhörten. In großen, gut ventilierten Arbeitsräumen wurden Belästigungen nicht beobachtet“ (Mittelfranken-Land). „In sieben besichtigten Betrieben mit einwandfreien Arbeitsräumen und besonders günstiger Entlüftung waren keinerlei Schädigungen festzustellen, auch nicht bei einer Arbeiterin, die seit zwei Jahren täglich regelmäßig pneumatisch (unter starker Gasentwicklung) Zapon zerstäubt“ (München, ähnlich Pfalz-Süd). Aehnliche Verhältnisse scheinen wohl auch im Aufsichtsbezirke Nürnberg zu bestehen, aus dem die nachstehenden Aeußerungen vorliegen: „Gesundheitsschädigungen werden von den Arbeitern selbst nach jahrelanger Arbeit geleugnet. In einer Metallwarenfabrik, in der jährlich etwa 5000 l Zaponlack verarbeitet und dabei zehn Arbeiterinnen in zwei besonderen Arbeitsräumen beschäftigt werden, hatte noch nie eine Arbeiterin geklagt oder um andere Arbeit gebeten (letzteres kommt z. B. beim Lackieren öfters vor!). In einem anderen Betriebe mit etwa 2000 l Zaponlack Jahresverbrauch sind seit einigen Jahren zwei Arbeiter vor zwei Gefäßen mit je 15—20 l Inhalt mit Tauchen beschäftigt. Einer derselben will hierdurch von Lungenleiden geheilt worden sein! Allerdings besteht kräftige Absaugung; aber selbst bei einer zu Versuchszwecken gemachten erheblichen Gasansammlung arbeiteten beide Arbeiter ohne Beschwerden fort. Daher dürften die Dämpfe wohl nicht als gesundheitsschädigend anzusprechen sein.“ Merkwürdig und nicht recht erklärlich erscheint die Angabe aus Oberpfalz, wonach bei einer Firma für Metallbearbeitung (mit reichlicher Zaponverwendung) allerdings häufig Kopf- und Halsschmerzen, Magenstörungen, Schwindelanfälle usw. auf den Krankenscheinen wiederkehren. Ein Zusammenhang mit dem Zaponieren ist jedoch weder durch die ärztliche Diagnose noch durch die Beobachtung des Unternehmers erwiesen. Soviel aus den Sondererhebungen der K. Ge-

[1]) Kompendium d. Gewerbekrkht. 2. Aufl. S. 53.

[2]) Jahresberichte der K. b. Gewerbeaufsichtsbeamten 1907. S. 179.

[3]) Liste der gewerbl. Gifte usw. von Sommerfeld und Fischer, herausgegeben v. Internat. Arbeitsamt 1912 (S. 8).

werberäte. Die Ergebnisse stimmen mit denen des Berichterstatters überein, der (Jahresbericht 1909) feststellte, daß die bezeichneten Symptome anfangs wohl bei jedem Arbeiter mehr oder minder auftreten, daß jedoch dann meist eine Gewöhnung erfolgt; selten müssen die Arbeiter (häufiger Arbeiterinnen) diese Beschäftigung aufgeben. Die Belästigungen steigern sich bei rascher Verdunstung des Amylazetats in hochtemperierten Räumen. Ferner erhob der Berichterstatter anläßlich der Sonderuntersuchung im Malergewerbe mehrfach Klagen über Schwindel, Taumeln und Kopfschmerzen bei Arbeiten mit Zaponlack; dies mache sich besonders unangenehm in kleinen Werkstätten geltend. Anscheinend trete eine Gewöhnung ein, wenn jedoch die Arbeit nach mehrtägiger Unterbrechung wieder begonnen wird, würden die Erscheinungen besonders heftig empfunden. In Selbstversuchen, die Berichterstatter mit Amylazetatdämpfen unternahm (forziertes Verdampfen von etwa 30 g A. durch Erwärmen, langsames Verdunsten durch Benetzen des Laboratoriumsmantels, bezw. bei Tierversuchen), wurde festgestellt zunächst ein momentan einsetzender Hustenreiz von wechselnder Intensität, je nach Menge und persönlicher Disposition[1]), Hitzegefühl im Kopfe und geringe Pulsbeschleunigung; die Beschwerden nahmen bei längerer Einatmung zu, es trat Schwindelgefühl, leichte Benommenheit, ein rauschähnlicher Zustand mit einer gewissen Müdigkeit auf, zugleich vermehrtes Atembedürfnis (Beschleunigung und Vertiefung) und Pulszunahme. Die letzteren Symptome machten sich besonders bei körperlicher Arbeit (Treppensteigen) geltend, so daß bei zwei Versuchen der Heimweg zur Wohnung ziemlich mühsam sich gestaltete. Appetit, Verdauungstätigkeit usw. erlitten keine Störung; die unangenehmen Symptome bildeten sich nach etwa 2—3 Stunden wieder völlig zurück. Eine Gewöhnung konnte nicht festgestellt werden; die Reizerscheinungen im Halse traten selbst nach monatlang fortgesetzten kurzen Inhalationen regelmäßig auf. Nach diesen allerdings nur rohen Selbstversuchen beabsichtigte Verfasser, im Tierversuche zu untersuchen, welche Mengen von Amylazetatdämpfen in der Atmungsluft zur Erzeugung akuter Vergiftungserscheinungen nötig seien, welche pathologischen Erscheinungen der Tierkörper bei akuten und besonders chronischen Vergiftungen darbiete und ähnliche mehr. Es sei gleich vorweggenommen, daß die Versuche sich leider nicht vollkommen realisieren ließen, zum Teile wegen vieler auswärtiger Dienstgeschäfte, hauptsächlich aber infolge technischer Schwierigkeiten, bedingt durch die hohe Verdampfungsziffer des Amylazetats mit 136° C. und seine sehr mangelhafte Reaktionsfähigkeit, die den quantitativen Nachweis fast unmöglich machten. Zunächst wurde versucht, mittels verschiedener Apparaturen eine bestimmte Gasmenge, mit Luft gemischt, in den mit Kaninchen und Meerschweinchen besetzten Respirationsapparat einzusaugen; leider versagten die Versuche fast völlig, weil bei Zimmertemperatur die Verdunstung des Amylazetats zu gering war, die durch Erwärmen des Stoffes gewonnenen Dämpfe sich jedoch bei der unvermeidlichen Abkühlung sofort wieder kondensierten. Infolge Versagens der exakten Versuchsmethoden wurden sodann die rohen Methoden der natürlichen Sättigung der Atmungsluft mit Amylazetat versucht, indem der Luftstrom vor Einleiten in den Respirationsapparat einen Glasballon passieren musste, der mit Amylazetat durchtränkten Filtrierpapierstreifen dicht ausgefüllt war. Die Lufttemperatur wurde, um eine Verdunstung zu erhöhen, künstlich auf etwa 25—28° C. gehalten. Die durchgesaugten Luftmengen betrugen zwischen 500 und 2600 l; die in den Atmungskasten übergeführten Gasmengen waren — dem Geruche nach zu schließen — minimal; ebenso war eine Gewichtsabnahme des Ballons nicht festzustellen. Hierauf wurde im Atmungskasten selbst eine Verdampfung des Amylazetats vorgenommen bei gleichzeitiger Frischluftdurchsaugung. Der berechnete Gehalt der Atmungsluft an Amylazetatdämpfen betrug etwa bei den verschiedenen Versuchen je 0,5—1 ‰. Die Tiere (Kaninchen) wurden nach 3 Minuten äußerst unruhig, legten sich an die Luftzuführungsöffnung, atmeten tief und schnell, zeigten die typischen Erscheinungen des Lufthungers. Beim Oeffnen des Kastens fand sich der Kasten mit stark hustenreizenden, charakteristischen Dämpfen angefüllt. Bei Verlängerung der Versuchsdauer über 5 Minuten zeigten die Tiere Jaktation und krampfartige Zuckungen bei stoßweiser, verlangsamter Atmung und deutlichem Speichelfluß. Im allgemeinen bot sich — ähnlich wie im Selbstversuche — das Bild des Lufthungers und der Schleimhautreizung. An die frische Luft gebracht, erholten sich die Tiere sehr rasch und zeigten keinerlei abnormes Verhalten.

Wichtiger als diese doch nur ungenauen Versuche mit akuter Vergiftung erschienen die Dauerversuche, bei denen die Tiere längere Zeit hindurch in einer Amylazetatatmosphäre gehalten wurden. Auf einem im oberen Drittel des Respirationsapparats befestigten Brette wurden 2 flache (Drygalski-) Schalen aufgestellt, die ständig mit Amylazetat gefüllt und mit einem Drahtnetze bedeckt waren. Die Luft im Kasten war demnach entsprechend der jeweiligen Temperatur ständig mit Amylazetatdämpfen gesättigt. Die Versuchstiere (im ganzen 6) wurden anfangs ständig, später 10 Stunden täglich im Kasten gehalten; die Ventilation des letzteren erfolgte durch 2 je 5 M.-Stück große Oeffnungen, bezw. durch geringes Oeffnen der Türe. Hierbei zeigten sich die Meerschweinchen viel mehr empfindlich als die Kaninchen (Meerschwein 1 kam ad exitum in 9 Tagen nach Verbrauch von 400 g, Meerschwein 2,3 kam ad exitum in 70 Tagen nach Verbrauch von 1600 g Amylazetat). Die Tiere verhielten sich im Kasten im allgemeinen normal, waren vielleicht etwas ruhiger als im Stalle. Einmal zeigten sich die beiden Tiere (Meerschweinchen) einige 3—4 Stunden nach frischem Aufgießen tief asphyktisch; die Atmung war selten und tief, der Konjunktivalreflex fehlte, die Tiere lagen auf der Seite mit schlaffen Gliedern. Nach 1/4 Stunde Verweilen in frischer Luft trat allmählich Erholung ein, die Reflexe kehrten langsam wieder; die Tiere lagen zwar noch auf der Seite, machten jedoch unausgesetzt Laufbewegungen mit den vier Beinen; auf die Beine gestellt, konnten sie sich nicht halten und fielen wieder in Seitenlage. Nach weiteren zwei Stunden hatten sie sich wieder gut erholt und begannen — zwar noch ataktisch — zu laufen. — Die dem Tode der Tiere vorhergehenden Symptome konnten nicht studiert werden; die Tiere wurden tot im Kasten liegend aufgefunden. Eine Aufnahme von Amylazetat per os war ausgeschlossen. Die beiden am längsten am Leben gebliebenen Tiere zeigten allmählich eine Abnahme der Freßlust und Abmagerung; das Meerschweinchen um 130 g, das Kaninchen um rund 500 g. Von diesen verweilte das Meerschweinchen 237 Tage im Kasten bei Verbrauch von etwa 10,5 kg Amylazetat — das Kaninchen 340 Tage bei Verbrauch von von etwa 10,5 kg Amylazetat. Bei der Obduktion fanden sich ziemlich übereinstimmend die Zeichen des Lungenödems, bezw. pneumonischer Infiltrationen im Lungengewebe sowie eine deutliche Fettleber mit leichter Blutstauung — ein Befund, der durch die mikroskopische Untersuchung bestätigt wurde. Hierbei fanden sich (Hämalaun-Eosinfärbung) in der Trachea leichte Entzündungserscheinungen der Schleimhaut mit Verdickung der Submukosa, in den Lungen teils Oedem mit stellenweise geringer Atelektase, teils eine pneumonische Infiltration, bezw. interstitielle Pneumonie. Die Leber zeigte nahezu übereinstimmend eine starke Verfettung, bei einigen Tieren mit Fettnekrose und Bildung von mit Fetttröpfchen ausgefüllten Vakuolen, meist mit Stauung in den Lebervenen. Diese Verfettung trat bei Sudanfärbung noch besonders deutlich hervor, und zwar teils als Zelldegeneration, teils als interzelluäre Einlagerung feinster Fetttröpfchen. Die übrigen Organe ergaben keinen bemerkenswerten Befund; auch die spektroskopische Blutuntersuchung war resultatlos. So verlockend zu weiteren Untersuchungen diese Ergebnisse auch sein mochten — denn die geschilderten Untersuchungen gehen nicht über den Rahmen orientierender Vorversuche hinaus und wollen auch nur als solche gedeutet werden —, so konnten leider aus Zeitmangel und Arbeitsüberhäufung exaktere und umfangreichere Untersuchungen vorläufig nicht vorgenommen werden. Verfasser nahm nun auch Gelegenheit, einige seit längerer Zeit mit Amylazetat beschäftigte Arbeiter auf eventuelle pathologische Erscheinungen, insbesondere seitens der Luftwege und der Leber, zu untersuchen — allerdings mit negativem Ergebnis; es erscheint dies auch nicht verwunderlich bei dem fundamentalen Unterschiede zwischen dem forcierten Tierversuch und der viel harmloseren gewerblichen Beschäftigung mit dem fraglichen Stoffe. Trotzdem dürfte sich der Gewerbehygieniker veranlaßt sehen, in Betrieben mit regelmäßiger Verarbeitung größerer Mengen von Amylazetat diesem Stoffe einige Aufmerksamkeit zu schenken. Die wichtigste Schutzmaßnahme dürfte zweifellos eine ausgiebige Ventilation darstellen, sei es, daß die Arbeiten mit Amylazetat unter einem Abzug ausgeführt werden (Absaugung am Arbeitsplatz), oder daß eine mechanische Raumventilation erfolgt; letztere ist an heißen Tagen und bei kleinen Arbeitsräumen unbedingt erforderlich. — Die Absaugung soll, entsprechend der Schwere der Dämpfe, möglichst nach unten erfolgen. Diese Forderungen sind ja keineswegs neu und wurde bereits von verschiedenen Autoren erhoben; so äußert sich Roth[1]): „Die Arbeit des Zaponierens sollte daher nur unter gut ventilierten Digestorien verrichtet werden, während für die Trockenofenanlagen entweder Dampfheizung oder ein von außen zu heizender Ofen zu fordern ist." Auch die eingangs erwähnten Berichte der k. b. Gewerberäte sprechen sich in ähnlichem Sinne aus: „Ausreichender Luftraum und Entlüftung, womöglich mechanische Absaugung, sind unbedingt nötig, zum Teile auch bereits angeordnet oder eingeführt" (Aufsichtsbezirke München, Oberbayern, Oberpfalz, Nürnberg, Mittelfranken, Schwaben). Außerdem dürfte es sich empfehlen, den regelmäßig mit größeren Amylazetatmengen arbeitenden Personen Arbeitskleider zur Verfügung zu stellen. Wenn eine Gewöhnung an die anfangs fast bei jeder Person auftretenden Belästigungen (Hustenreiz, Kopfschmerzen u. dergl.) in einigen Tagen nicht erfolgt, so sind derartig disponierte Personen anderweitig zu beschäftigen. Als Ersatz für den amylazetathaltigen Zaponlack kann eventuell eine alkoholische Schellacklösung verwendet werden (Pfalz-Nord). Die Frage des Ersatzes ist neuerdings besonders aus wirtschaftlichen Gründen sehr aktuell geworden insofern, als das Amylazetat in letzter Zeit außerordentlich im Preise gestiegen ist, was eine Preiserhöhung des Zaponlacks um 100% zur Folge hatte; denn — wie sich ein Marktbericht ausdrückt — der Rückgang des Trinkbranntweinverbrauchs, der seinerzeit die Herabsetzung des Branntweinkontingents um etwa 25% nach sich zog, die überaus schlechte Kartoffelernte, die ungeschwächte Kauflust Amerikas, wo die Wäschefabriken einen großen Teil des Azetats verbrauchen, treiben das Fuselöl und sein edles Destillat, das Amylazetat, unausgesetzt in die Höhe usw. Diese Preiserhöhung führt neuerdings dazu, an Stelle

[1]) Dieser unangenehme und momentan auftretende regelmäßig zu beobachtende Hustenreiz ist unter den in der „Giftliste" verzeichneten Symptomen nicht aufgeführt.

[1]) Kompendium der Gewerbekrankht 2. Aufl. S. 53.

des Amylazetats billige Ersatzmittel auf den Markt zu bringen und zwar steht hier neben dem Schwefeläther an erster Stelle das Universalersatzmittel Benzol, das bis zu 25 % dem Zaponlacke zugesetzt wird. Die Folgen des Benzolzusatzes scheinen sich bereits in mehrfachen Klagen geltend zu machen, daß die Verwendung der fraglichen Lacke in letzter Zeit viel unangenehmer geworden sei, daß diese Arbeiten jetzt mehr als früher Kopfschmerzen, Taumeln und Schwindelgefühl verursachten usw. — also die gleichen Erscheinungen, wie sie seit Einführung des Benzols als Terpentinersatz im Malergewerbe bei der Herstellung von Fußbodenlacken usw. beobachtet werden. Jedenfalls ist dieser Frage in Zukunft besonderes Augenmerk zuzuwenden.

Wie bereits erwähnt wurde, finden sich in den amylazetathaltigen Lacken auch noch andere Körper, so Azeton, Amyl- und Methylalkohol u. dergl. in verschiedenen Mischungsverhältnissen, denen gleichfalls unangenehme und gesundheitsschädigende Einwirkungen zukommen. Das Azeton macht nach Lewin[1]) Atemnot und Bronchialreizung. Schwere Vergiftungen scheinen auf dem Wege der Atmungsorgane nicht zustande kommen. Bei Kobert (Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl.) finden wir über Inhalationsvergiftung durch Azeton überhaupt keine Angaben, Kunkel (Handbuch der Toxikologie 1899 zitiert die Versuche von Albertoni, wonach die Einnahme von 15—20 ccm Azeton beim Menschen vorübergehende Betäubung verursacht; ein Mann der zuerst 20 ccm getrunken und sich hiernach in einem mit Azetondämpfen gefüllten Raum aufgehalten hatte, bekam heftige Kopfschmerzen und die Zeichen deutlicher Betäubung, sonst aber keine schweren Störungen. Das Handelsprodukt soll oft mit Pyridinbasen u. a. verunreinigt sein! Goßmann (l. c.) veranlaßte anläßlich eines Vergiftungsfalles durch Hautresorption (schweres Koma, kaum fühlbarer Puls, kalte Extremitäten, stertoröses Atmen) eine Umfrage in Azetonfabriken, erhielt jedoch sowohl von den Fabrikleitungen als auch von den Fabrikärzten die Mitteilung, daß Inhalationsvergiftungen bisher noch nicht beobachtet worden wären. Die „Giftliste" erwähnt das Azeton überhaupt nicht. Nach einer Mitteilung des K. Gewerberats für Pfalz-Sud besteht seitens mancher Arbeiter eine gewisse Empfindlichkeit gegen das Azeton; besonders bei Beginn der betreffenden Beschäftigung soll mehrfach über Kopfschmerzen geklagt worden sein, so daß die Lackgefäße gut verschlossen gehalten werden mußten. In einem Betriebe (Gewerberat für Oberfranken) wurde durch eine „Keton" bezeichnete Kappenseife (s. S. 247) heftiges Brennen und Entzündung der Augen hervorgerufen, so daß eine ärztliche Behandlung dieser Arbeiter notwendig wurde. Die Affektionen heilten in zwei bis drei Tagen ab. Das Mittel wurde daraufhin wieder abgeschafft, seine Zusammensetzung blieb unbekannt. Da andere Kappensteifen meist Azeton enthalten, bezw. Lösungen von Zelluloid in Azeton und Amylazetat darstellen, dürfte vielleicht auch im vorliegenden Falle (Keton?) einer der genannten Körper in Betracht gezogen werden. Die Giftigkeit des Amyl- und Methylalkohols ihre unangenehme Wirkung auf die Schleimhäute, ihre Fähigkeit, auch bei Inhalation Kopfschmerzen, Blutandrang zum Kopfe, Brustbeklemmung und Herzklopfen u. dergl. hervorzurufen, ist hinreichend bekannt; doch wurden nach Kunkel (l. c.) schwerere und dauernde Schädigungen nicht beobachtet. Natürlich kommen in der Praxis — je nach dem Mischungsverhältnisse der verschiedenen Lacke und Lösungsmittel — alle einzelnen Komponenten mehr oder minder zur Wirkung, so daß also spezifische Schädigungen kaum zu isolieren sein dürften. Schließlich sei noch auf die Explosionsfähigkeit der genannten Lacke (Zapon) infolge ihres Gehalts an Nitrozellulose sowie des Amylazetats allein kurz hingewiesen. Letzteres steht bezüglich seiner Feuergefährlichkeit zwischen Alkohol und Aether. Ein Entweichen der schweren Dämpfe und deren Entzündung an einer offenen Flamme kann zu schweren Explosionen führen (vergl. eine bezügliche Mitteilung von Müller in Sozialtechnik 1911 S. 467). Die entsprechenden Schutzmaßnahmen — Vorsicht bei offenem Lichte, Bezeichnung als feuergefährlich usw. — ergeben sich daraus wohl von selbst. Im allgemeinen berechtigten unsere bisherigen Untersuchungen zu nachstehenden Schlußsätzen: Das Amylazetat vermag bei Aufnahme in Gasform verschiedene vorübergehende Gesundheitsstörungen zu veranlassen; dieselben treten besonders beim Arbeitsantritt auf, später scheint meist eine gewisse Gewöhnung stattzufinden. Fortgesetzte Einatmung erzeugt im Tierversuche schwere Organschädigungen; analoge Erkrankungen beim Menschen scheinen bisher jedoch noch nicht beobachtet worden zu sein. Gleichwohl erscheint die Forderung möglichster Ableitung der entstehenden Gase angezeigt. Neuerdings muß den Verfälschungen, bezw. Ersatzmitteln des Amylazetats vom gesundheitlichen Standpunkt aus besonderes Augenmerk zugewendet werden.

(Aus „Concordia, Zeitschrift der Zentralstelle für Volkswohlfahrt.")

Gesetze und Verordnungen.

Englische Zelluloid-Kommission. Das englische Ministerium des Innern hat eine Kommission ernannt, um über die nötigen Sicherheitsmaßnahmen bei der Herstellung, Lagerung und Verwendung von Zelluloid und Zelluloidwaren zu beraten. Vorsitzender der Kommission ist Graf Plymouth, Mitglieder sind Professor J. J. Dobbie, Kapitän M. B. Lloyd, die Herren H. M. Robinson und Edwin O. Sachs.

[1]) Zit. bei Coßmann, Münch. m. Wochenschr. 1903 S. 1556.

Technische Notizen.

Das Linofilgespinst (cf. Nr. 21, S. 419 ds. Ztschr.) Wie mir nachträglich bekannt wurde, ist das Wort „Linofil" der Firma Deutsche Flachsspinnerei G. m. b. H. in Langenhessen bei Werdau i. S. gesetzlich geschützt: diese Firma besitzt auch Patente auf Herstellungsverfahren, wie das D. R. P. 198064. — Die Firma Ernst Beck in Schaffhausen hat gleichfalls ihr Verfahren patentiert, doch wird das betr. Gespinst nicht als Linofil bezeichnet.

Josef Sponar, k. k. Fachschullehrer.

Patentlisten.

Deutschland.

Anmeldungen.

8d. L 33725. Verfahren zum Behandeln mit Viskose (Zellulosexanthogenat) bedruckter oder überzogener oder appretierter gefüllter oder geschlichteter Stoffe. — Dr. Leon Lilienfeld, Wien. — 19. 1. 12.

12c. G. 36705. Abscheider für suspendierte Stoffe aus Gasen oder Dampfen mit im Strömungsweg angeordneten Hindernissen in Form von Sackgassen. — Gerdts & Strauch, Bremen. — 13. V. 12.

29a. H. 57810. Verfahren zum Filtrieren von spinnbaren Zelluloselösungen. — Dr. Jacques Coenraad Hartogs, Arnhem, Niederl. — 14. 5. 12.

29a. F. 30617. Spinnmaschine für Kunstfäden, bei der die aus den einzelnen Düsen der Spinnvorrichtung austretenden Einzelfäden entweder unmittelbar oder nach Durchgang durch eine Zwirnvorrichtung mittels eines hin- und herbewegten Fadenführers als Fadenbündel in Kreuzwindungen auf Spulen geführt werden. — Gebr. Franke, Chemnitz, u. Oskar Müller, Köln. — 3. IX. 10.

39b. A. 21455. Verfahren zur Herstellung unlöslicher und unschmelzbarer Kondensationsprodukte aus Phenol und Formaldehyd. — Jonas Walter Aylsworth, East Orange, V. St. A. — 28. XI. 11.

12o. St. 15515. Verfahren zur Darstellung von Isopren aus Terpenkohlenwasserstoffen. — Dr. Hermann Staudinger, Zürich. — 3. IX. 10.

8k. R. 32085. Verfahren zum Imprägnieren von Tüll und anderen undichten Geweben. — Markus Ratignier, Lyon. u. Pervilhac & Cie., Villeurbanne (Rhone), Frankr. — 3. XII. 10.

12o. C. 19956. Verfahren zur Herstellung von Azetylzelluloselösungen. — Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden. — 29. X. 10.

55b. R. 35304. Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus Holz, Stroh, Gräsern, Hanf usw. Zus. z. Anm. R. 33013. Fa. D. Rosenblum, Leon Brech u. Edmund Tyborowski, Warschau. — 16. XII. 11.

Erteilungen:

12o. 254529. Verfahren zur Darstellung von 1-Dimethylaminobuten-3 und 1-Dimethylamino-2-methylbuten-3. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 13. I. 12.

29b. 254525. Spinnbad zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films, Bänder usw. aus Viskose. — Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G., Kelsterbach b. Frankfurt a. M. — 10. X. 11.

39b. 253548. Verfahren zur Herstellung von Kautschuk, seinen Analogen und Homologen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. — 13. XII. 10.

39b. 254672. Verfahren zur Darstellung von künstlichem Kautschuk: Zus. z. Pat. 250690. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh. u. Elberfeld. — 26. I. 12.

39b. 254703. Verfahren zur Gewinnung von reinem Kautschuk aus harzhaltiger Rohware. — Kautschukgesellschaft Schön & Co. in Harburg. —

Verantwortlicher Schriftleiter: Dr. Richard Escales in München. Verlag von J. F. Lehmann in München. Druck von Kastner & Callwey, kgl. Hofbuchdruckerei in München.



J. F. Lehmanns Verlag, München

Schönstes Weihnachtsgeschenk!

ROALD AMUNDSEN

Die Eroberung des Südpols

Die Norwegische Südpolfahrt mit dem Fram 1910—1912. Aus dem Norwegischen übersetzt von P. Klaiber. Mit 300 Abbildungen, 8 Vierfarbdruckbildern nach Gemälden von Professor W. L. Lehmann, nebst 15 Karten und Plänen.

Zwei starke Bände schön gebunden Mk. 22.—.

Aus der Vorrede von Fridtjof Nansen: Wir haben in ein neues Land hineingesehen, wir haben die Erzählung von einer unvergleichlichen Fahrt gelesen — die von Anfang bis zu Ende wie ein neues wunderbares Märchen klingt, die so großartig ist, daß sie unmöglich besser sein könnte, einzig dastehend als Tat, als Entdeckungsreise, als Ausbeute für die Wissenschaft. — Und wie ist sie geschildert? So natürlich einfach, wie ein Osterausflug in die Berge klingt sie, und doch, was berichtet sie uns von klugem, überlegenem Plänemachen und ausgezeichneter Durchführung, von zähem Mut, Ausdauer und mannhafter Kraft. Müssen nicht selbst die, die ihn nicht kennen, warm und froh werden über diesen Mann mit dem stählernen Willen, der seinen eigenen Weg so still und ruhig geht wie er es gewohnt ist, ohne sich nach rechts oder links umzusehen. Von Anfang bis zu Ende, sowohl durch die Art und Weise, mit der die ganze Fahrt ausgeführt worden ist, als auch durch die wissenschaftliche hervorragende Ausbeute, die sie erbracht hat, ist eine Großtat.

ROALD AMUNDSEN

Die Nordwest-Passage

Meine Polarfahrt auf der Gjöa 1903—1907
Von der Baffins-Bucht zur Beringstraße.
Nebst einem Anhang von Oberleutnant Gottfried Hansen.
Mit 140 Abbildungen und 3 Karten. 3. Ausgabe.
Preis schön geb. Mk. 10.—.

Eine hochinteressante Schilderung von Amundsens erster Forschungsreise, auf der er die Nordwest-Passage — ein vierhundert Jahre lang vergeblich versuchtes Ziel — erzwang.

J. F. Lehmann's Verlag in München.

Einbanddecke

für den II. Jahrgang der

Kunststoffe

Der Preis dieser sehr vornehm wirkenden Einbanddecke ist

Mk. 2.—

Postgeld für Deutschland und Oesterreich-Ungarn 30 Pfg., für das Ausland 60 Pfg.

Wir bitten um Aufgabe der Bestellungen.

J. F. Lehmann's Verlag in München.

Soeben ist erschienen:

Taschenbuch der Kriegsflotten

XIV. Jahrgang 1913.

Mit teilweiser Benutzung amtlicher Quellen herausgegeben von

B. Weyer, Kapitänleutnant a. D.

Umfang 589 Seiten.
Preis elegant in Leinwand gebunden Mk. 5—.

Das Buch enthält 950 Schiffsbilder, Skizzen, Schattenrisse und 2 farbige Flaggentafeln. Aus den Skizzen, Schattenrissen und Tabellen ist die

Armierung und Panzerung der Schiffe

genau zu ersehen. **Ein besonderer Teil des Taschenbuches ist ausführlichen Angaben über die Leistungen der Schiffsgeschütze gewidmet.**

Das Weyer'sche Taschenbuch hat sich dank seiner grossen **Zuverlässigkeit und Reichhaltigkeit in allen grösseren Kriegsflotten eingebürgert.**

J. F. Lehmann's Verlag in München

ZEITSCHRIFT für das gesamte Schiess- und Sprengstoff-Wesen

Revue générale des Explosifs ∘ General review for Explosives

Herausgegeben von

Dr. Richard Escales in München.

8. Jahrgang 1913.

Die Zeitschrift erscheint monatlich zweimal in Nummern von durchschnittlich 20 Seiten.

Der Abonnementspreis beträgt für das Jahr direkt vom Verlag sowie bei allen Postanstalten und Buchhandlungen in Deutschland, Österreich-Ungarn u. Luxemburg M. 24.—, nach allen anderen Ländern der Erde M. 26.—

Die sieben ersten Jahrgänge (1906—1912) werden zu ermässigtem Preise abgegeben und zwar alle sieben zusammen für M. 70.— (statt M. 168.—), einzeln zum Preise von je M. 12.—, statt M. 24.—.

Probenummern stehen kostenlos zur Verfügung.